

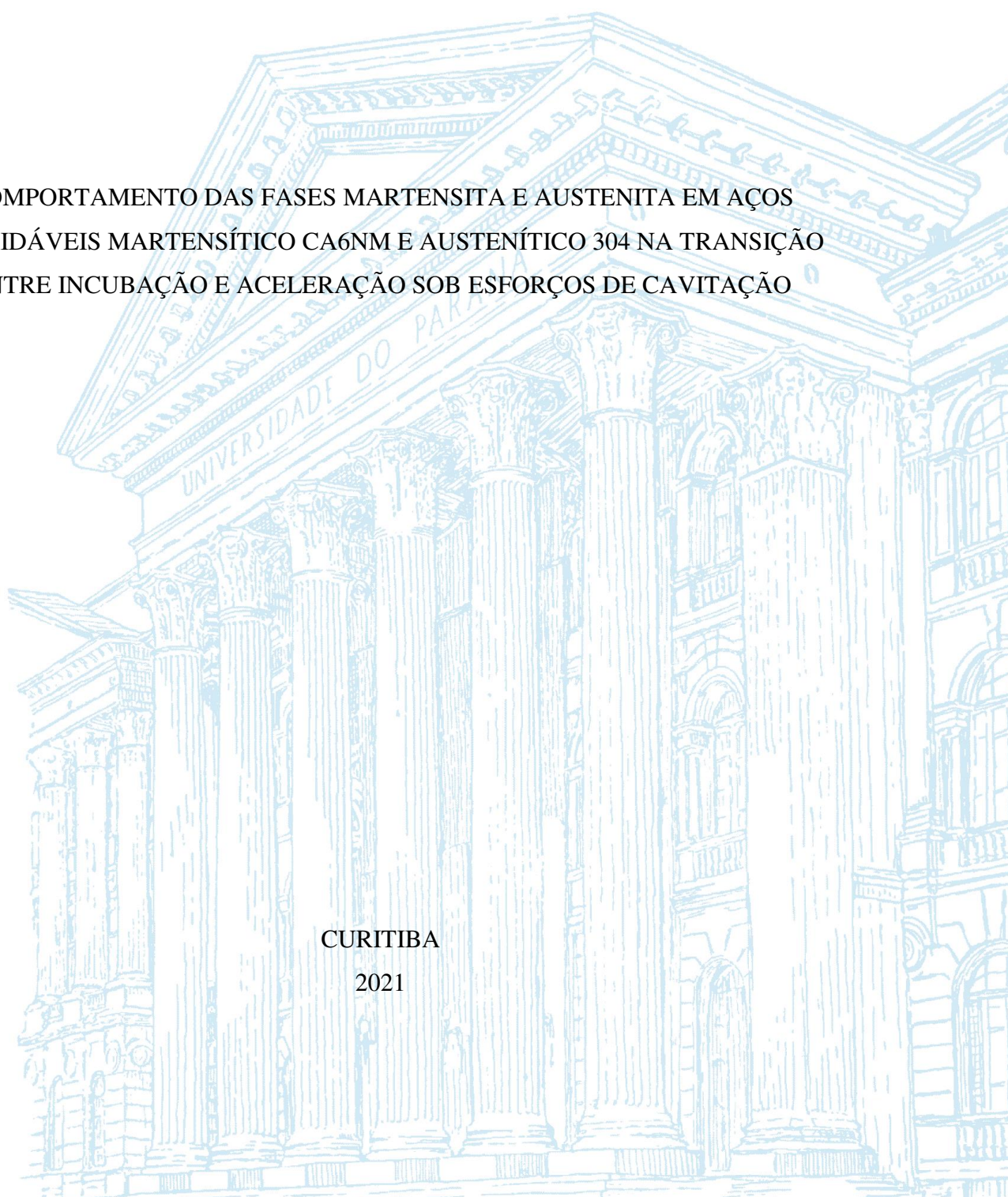
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEONARDO LUIS SANTOS

COMPORTAMENTO DAS FASES MARTENSITA E AUSTENITA EM AÇOS  
INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICO CA6NM E AUSTENÍTICO 304 NA TRANSIÇÃO  
ENTRE INCUBAÇÃO E ACELERAÇÃO SOB ESFORÇOS DE CAVITAÇÃO

CURITIBA

2021



LEONARDO LUIS SANTOS

COMPORTAMENTO DAS FASES MARTENSITA E AUSTENITA EM AÇOS  
INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICO CA6NM E AUSTENÍTICO 304 NA TRANSIÇÃO  
ENTRE INCUBAÇÃO E ACELERAÇÃO SOB ESFORÇOS DE CAVITAÇÃO

Tese de Doutorado apresentado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto.  
Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso.

CURITIBA

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

---

S327c

Santos, Leonardo Luis

Comportamento das fases martensita e austenita em aços inoxidáveis martensítico CA6NM e austenítico 304 na transição entre incubação e aceleração sob esforços de cavitação [recurso eletrônico]/ Leonardo Luis Santos  
- Curitiba, 2021.

Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito

1. Engenharia de materiais. 2. Aço inoxidável. I. Brunatto, Silvio Francisco. II. Perito, Rodrigo. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 671.52

---

Biblioteca: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LEONARDO LUIS SANTOS** intitulada: **COMPORTAMENTO DAS FASES MARTENSITA E AUSTENITA EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICO C6NM E AUSTENÍTICO 304 NA TRANSIÇÃO ENTRE INCUBAÇÃO E ACELERAÇÃO SOB ESFORÇOS DE CAVITAÇÃO**, sob orientação do Prof. Dr. **SILVIO FRANCISCO BRUNATTO**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Fevereiro de 2021.

SILVIO FRANCISCO BRUNATTO  
Presidente da Banca Examinadora

GUINThER KELLERMANN  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

PAULO CÉSAR SOARES JÚNIOR  
Avaliador Externo (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO  
PARANÁ)

ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

GIOVANA DE FATIMA MENEGOTTO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARCIO MAFRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)

## AGRADECIMENTOS

Aos Professores Silvio Francisco Brunatto e Rodrigo Perito Cardoso pela orientação e amizade, de modo que foram sete anos de laboratório, período este entre mestrado e doutorado, no qual o objetivo foi sempre desenvolver pesquisas de cunho científico e tecnológico. Cordialmente Professores, só tenho a agradecer a oportunidade que vocês me proporcionaram de fazer parte do Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (*LTPP*) da *UFPR*.

Aos inúmeros amigos de laboratório, *LTPP*, que fizeram parte desta caminhada, tanto no mestrado quanto doutorado, de modo que não estaria aqui sem a ajuda de todos. Espero conseguir citar todos, foram muitos, e isso ajudou sempre no meu dia a dia de laboratório: Katherine S. V., Fernando I. Z., Adriano D. A., Cristiano J. S., Lauro M. F., Fabiane da S. S., Igor G. Z., Laércio M., Guilherme S. K., Tarciana D. T., Ricardo K., Rogério B., Felipe J., João F., João M., Carlos, Maressa, José Dellamano, Leon, Fernanda, Eduardo, Ana Carolina, Iesus, Gismar, e entre outros que provavelmente esqueci, mas todos realmente marcaram de maneira positiva minha trajetória na pós-graduação e, conseqüentemente, para a vida, obrigado por isso, meus caros amigos.

Aos amigos de outros laboratórios de pesquisa do Departamento de Engenharia Mecânica da *UFPR*, bem como técnicos de laboratórios do departamento e terceirizados da área da limpeza que trabalham na instituição, e são eles: Gustavo B. S., Pedro, Edson, Ederson, Luiz, José, Wesley, Rafael, Claudete, Neu e entre outros que também posso ter esquecido, meu muito obrigado pessoal. Quero agradecer também os Professores, Dr. Sérgio Luiz Henke e Dr. Carlos Maurício Lepienski, por terem me ajudado em muitas oportunidades durante o mestrado e doutorado.

Aos responsáveis de laboratórios, dentro da *UFPR*, por terem disponibilizado equipamentos para a elaboração desta pesquisa, sendo eles: Professor Irineu Mazzaro e Professor Guinther Kellermann pela utilização do Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação (*LORXI*) que são vinculados aos projetos *FINEP CT-INFRA 793/2004* e *3080/2011*, e Professora Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira pela utilização do Laboratório de Engenharia de Superfícies. Quero agradecer também ao Técnico de Laboratório do *LORXI*, Daniel Costa, por ter me ajudado inúmeras vezes na obtenção dos resultados de *DRX*, bem como aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica (*CME*) da *UFPR*, Gustavo, Érico e Deonir.

A Empresa Metalus pelo seccionamento de determinadas amostras através da técnica de eletro erosão a fio, a *LACTEC* pelo fornecimento do aço CA6NM, e a Spectroscan pelas análises de espectrometria de emissão ótica.

E quero agradecer muito a Deus, Jesus e toda minha família, principalmente minha mãe Rosana, pela força e carinho em todos momentos da minha vida, sendo eles felizes ou tristes. Agradecer também minha namorada, Daiane F. V., que está sempre ao meu lado, apoiando e dando forças.

Para finalizar, quero agradecer ao apoio da *CAPES* (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior–Brasil–Código Financeiro 001), *CNPq* (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), *CNPq*-Bolsa Universal N. 482380/2012-8, *MCTI/CNPq/CT*-Bolsa Aquaviário N.456347/2013–5, e a Fundação Araucária do Estado do Paraná (*NESAP*)/Chamada de Projetos 02/2016-Programa de Apoio a Núcleos de Excelência–*PRONEX*–Brasil.

Meu muito obrigado a todos,

Leonardo.

## RESUMO

Este trabalho visou determinar como o comportamento das fases martensita e austenita sob esforços de cavitação influenciam a transição entre os estágios de incubação e aceleração de aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos. Neste estudo, especial atenção foi dada ao aço inoxidável martensítico *ASTM CA6NM*, que apresenta austenita revertida dispersa na sua microestrutura, após revenimento, com larga aplicação na fabricação de rotores de turbinas hidráulicas; e ao aço inoxidável austenítico *AISI/ABNT 304*, supostamente apresentando apenas austenita (estável) na sua microestrutura após solubilização, também com larga aplicação na fabricação de componentes de máquinas hidráulicas submetidos à esforços de cavitação. Para tanto, amostras destes aços foram submetidas a tratamentos térmicos específicos, no caso têmpera e revenimento, para o aço *CA6NM*, assim como solubilização, para o aço *304*. Quando propício para este estudo, condições iniciais de microestruturas totalmente martensíticas (chamada “como-temperada”, apenas) foram comparadas com aquelas obtidas para a condição temperada e revenida (chamada “como-revenida”). Para estabelecer o comportamento destas diferentes microestruturas/fases, quando submetidas a esforços de cavitação, assim como também estabelecer o papel dessas fases no processo de cavitação dos aços estudados, parâmetros tais como períodos de incubação, aceleração e de máxima taxa de erosão foram determinados a partir de amostras ensaiadas de acordo com a norma *ASTM G32-10*. A evolução das fases sob esforços de cavitação foi acompanhada pelas técnicas de difratometria de raios-X (*DRX*) e medição de microdureza Vickers (*HV*), as quais foram realizadas de maneira intercalada, comparativamente dentro e fora da área cavitada, em função do tempo de ensaio e da profundidade na qual a transformação de fase (austenita→martensita) induzida por deformação ocorreu na microestrutura dos aços aqui estudados. Análises via técnica de microscopia ótica (*MO*) foram realizadas para revelar a microestrutura dos aços após tratamentos térmicos terem sido efetuados, e também, análises de microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) das superfícies erodidas com o aumento do tempo de teste foram executados para determinar os mecanismos de desgaste. Os resultados obtidos demonstram que o período de incubação (*PI*) do aço inoxidável martensítico *CA6NM* temperado e revenido é subdividido em duas partes: i) *PI I*, período relacionado principalmente ao processo de transformação induzida por deformação da austenita revertida para martensita ( $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ ); e ii) *PI II*, período principalmente relacionado à deformação da matriz martensítica ( $\alpha'$ ), quando então, somente após vencidas estas duas etapas, verifica-se de modo efetivo a transição entre a incubação e a aceleração. Por outro lado, para o aço inoxidável austenítico *304*, o período de incubação é diretamente relacionado ao processo de transformação induzida por deformação da austenita para martensita ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ), de modo que a perda de massa efetiva (ou sua transição entre incubação e aceleração) é somente iniciada quando o material perde toda a sua capacidade de absorver a energia das ondas de choque/microjatos da cavitação, a partir da ocorrência da referida transformação de fase. Por fim, foi possível também concluir que o processo de transformação de fase (austenita→martensita), induzida por deformação a partir de esforços da cavitação, tem um papel fundamental na resistência à erosão por cavitação dos aços inoxidáveis *CA6NM* e *304*, a partir da capacidade de tal transformação em absorver, em grande parte ou mesmo em sua totalidade, a energia externa transferida à superfície pelos esforços de cavitação, retardando-se, assim, o início da erosão, conforme aqui constatado.

Palavras-chave: Cavitação-Erosão; Transição entre Incubação e Aceleração; Aço Inoxidável Martensítico *ASTM CA6NM*; e Aço Inoxidável Austenítico *AISI/ABNT 304*.

## ABSTRACT

This work focused determining how the behavior presented by the martensite and austenite phases under cavitation efforts influences the transition from incubation to acceleration stage of martensitic and austenitic stainless steels. In this study, special attention was given to the *ASTM* CA6NM martensitic stainless steel, which presents reversed austenite dispersed in its microstructure after tempering, with wide application in the manufacturing of hydraulic turbine rotors; and to the *AISI/ABNT* 304 austenitic stainless steel, supposedly presenting only austenite (stable) in its microstructure, after solubilization, also with wide application in the manufacturing of hydraulic machine components subjected to cavitation efforts. For this purpose, samples of these steels were subjected to specific heat treatments, in the case of quenching and tempering for CA6NM steel, as well as solubilization for the 304 steel. When suitable for this study, initial conditions of totally martensitic microstructures (called “as-quenched”, only) were compared with those obtained for the quenched and tempered condition (called “as-tempered”). In order to establish the behavior of these different microstructures/phases when submitted to cavitation efforts as well as to establish the role of these phases in the cavitation process of the studied steels, parameters such as incubation period, acceleration period and maximum erosion rate were determined from samples tested according to the *ASTM* G32-10 standard. The evolution of the phases under cavitation efforts was monitored by X ray diffractometry (*XRD*) and Vickers microhardness measurement (*HV*) techniques, which were carried out in a interspersed manner, comparatively inside and outside the cavitated area, depending on the testing time and the depth limit in which the strain-induced phase transformation (austenite→martensite) occurred in the microstructure of the steels studied here. Analyses via optical microscopy (*OM*) technique were performed with the aim of revealing the microstructure of the steels after the heat treatments, and also, scanning electron microscopy (*SEM*) analyses of the eroded surfaces with the increase of the testing time were carried out to determine the wear mechanisms. Results obtained show that the incubation period (*IP*) of the quenched and tempered CA6NM martensitic stainless steel is subdivided in two parts: i) *IP* I, a period mainly related to the process in which occurs strain-induced transformation of the reversed austenite to martensite ( $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ ); and ii) *IP* II, a period mainly related to the deformation of the martensitic matrix ( $\alpha'$ ), when then only after these two stages have been completed the transition from incubation to acceleration can be effectively verified. On the other hand, for the 304 austenitic stainless steel, the incubation period is directly related to the transformation (strain-induced) from austenite to martensite ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ), so that the effective mass loss (or the transition from incubation to acceleration) is only initiated when the material's ability to absorb the energy of the shock waves/microjets of the cavitation is completely lost, from the occurrence of the referred phase transformation. Finally, it was also possible to conclude that the phase transformation process (austenite→martensite), strain-induced from cavitation efforts, has a fundamental role in the cavitation erosion resistance of the CA6NM and 304 stainless steels, based on the capacity of such transformation to absorb, in large amount or even in its totality, the external energy transferred to the surface by the cavitation efforts, thus retarding the erosion beginning, as verified here.

**Keywords:** Cavitation-Erosion; Incubation-Acceleration Transition; *ASTM* CA6NM Martensitic Stainless Steel and *AISI/ABNT* 304 Austenitic Stainless Steel.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr. [Fonte: Adaptado de ref. 51].	23
Figura 2. Efeito do carbono e nitrogênio na expansão do campo de estabilidade da fase austenita. [Fonte: Adaptado de ref. 51].	24
Figura 3. Perfil de concentração de um diagrama ternário constituído de Fe-Cr-Ni, de razão constante Cr:Ni (3:1). [Fonte: Adaptado de ref. 55].	25
Figura 4. Sequência de precipitação de carbonetos nos aços. [Fonte: Adaptado da ref. 67].	31
Figura 5. Diagrama TRC de um aço CA6NM. [Fonte: Adaptado de ref. 70].	33
Figura 6. Seção pseudobinária do sistema Fe-Cr-Ni contendo 70% Fe. [Fonte: Adaptado de ref. 51].	37
Figura 7. Mecanismo de desgaste por cavitação, a) Mecanismo de colapso das bolhas, e b) Evidência experimental dos danos por cavitação de uma superfície metálica (índio). [Fonte: Adaptado de ref. 50].	43
Figura 8. Parâmetros que representam a curva de erosão por tempo proveniente do processo de cavitação. [Fonte: Adaptado de ref. 54].	51
Figura 9. Fluxograma das etapas adotadas no trabalho de pesquisa. [Fonte: Autor, 2021].	55
Figura 10. Esquema do forno utilizado nos diferentes tratamentos térmicos realizados. [Fonte: Autor, 2021].	56
Figura 11. Esquema representativo da configuração do sistema de ensaio de cavitação adotado neste estudo. [Fonte: Autor, 2021].	60
Figura 12. Amostra do aço CA6NM mostrando as duas regiões de estudo por DRX e microdureza, dentro e fora da área cavitada. [Fonte: Autor, 2021].	63
Figura 13. Amostra de aço 304 mostrando as duas regiões caracterizadas por DRX e microdureza, dentro e fora da área cavitada. [Fonte: Autor, 2021].	65
Figura 14. Microestruturas típicas do aço CA6NM: (a) Como temperado; e (b) Como revenido (reagente Vilella). [Fonte: Autor, 2021].	68
Figura 15. Padrões de DRX das amostras do aço CA6NM “como temperado” e “como revenido”. [Fonte: Autor, 2021].	69
Figura 16. (a) Microestrutura do aço 304 antes do processo de cavitação (reagente Marble); e (b) Padrão de DRX da superfície polida do aço 304. [Fonte: Autor, 2021].	71

Figura 17. Caracterização das superfícies estudadas para o aço CA6NM: (a) Perda de massa cumulativa em função do tempo de teste de cavitação para as amostras temperadas e revenidas; (b) Evolução dos padrões de DRX da amostra revenida dentro da área cavitada; (c) Estimativa da evolução da fração volumétrica de austenita ( $\gamma_{REV}$ ) dentro e fora da área cavitada em função do tempo de teste de cavitação; (d) Comparação de dados da perda de massa cumulativa (a partir de (a)) e fração estimada de $\gamma_{REV}$ dentro da área cavitada (a partir de (c)) ao longo do PI e início do período de aceleração; e (e, f) Idêntico a (b) e (c), mas agora a mesma superfície da amostra testada por 40 min (a partir de (b)) foi submetida a etapas de polimento controladas, mostrando os respectivos resultados em função da profundidade de material removido. [Fonte: Autor, 2021].	75
Figura 18. Análises de MEV das superfícies da amostra revenida, (a) não testada, e cavitada para os tempos de: (b) 2, (c) 5, (d) 10, (e) 20 e (f) 40 min; e para amostra temperada nos tempos de: (e') 20 e (f') 40 min. [Fonte: Autor, 2021].	81
Figura 19. Caracterização das superfícies estudadas para o aço 304: (a) Perda de massa cumulativa em função do tempo de teste de cavitação para amostras do aço 304 “como solubilizado”; (b) Padrões de DRX obtidos dentro da área cavitada; (c) Evolução estimada da fração de $\gamma$ dentro e fora da área cavitada em função do tempo de teste de cavitação; (d) Comparação de dados de perda de massa cumulativa (a partir de (a)) e fração estimada de $\gamma$ e microdureza de superfície dentro da área cavitada (a partir de (c)) ao longo do PI e início do período de aceleração; e (e, f) Idêntico ao (b) e (c), mas agora para a mesma superfície da amostra testada por 180 min (a partir de (b)) submetido a etapas de polimento controladas, mostrando o respectivo resultado em função da profundidade de remoção de material. [Fonte: Autor, 2021].	84
Figura 20. Análises de MEV das superfícies para: (a) superfície não cavitada; e superfícies testadas para tempos de (b) 20; (c) 40; (d) 60; (e) 120; e (f) 180 min. [Fonte: Autor, 2021].	89
Figura 21. Análises de seção transversal do aço CA6NM “como revenido”: (a) microscopia ótica (reagente Vilella); e (b) perfil de dureza. [Fonte: Autor, 2021].	107
Figura 22. Análises de MEV das superfícies das amostras do aço CA6NM “como temperado” e “como revenido”: (a, a') não testada por cavitação; e cavitada para os tempos de (b, b') 60; (c, c') 120; (d, d') 180; e (e, e') 900 min, respectivamente. [Fonte: Autor, 2021].	109
Figura 23. Análise de seção transversal do aço 304 “como solubilizado”: (a) microscopia ótica (reagente Marble); e (b) perfil de dureza. [Fonte: Autor, 2021].	111

Figura 24. Análises de MEV das superfícies testadas para tempos de: (a) 2; (b) 5; (c) 300; e (d) 900 min. [Fonte: Autor, 2021]. .....	112
Figura 25. (a) Padrão de DRX da superfície polida do aço 420; (b) Perda de massa cumulativa em função do tempo de teste de cavitação para amostras do aço 420 “como temperado”; e (c) Padrões de DRX obtidos dentro da área cavitada, antes da cavitação e após 180 min de teste. [Fonte: Autor, 2021]. .....	114
Figura 26. Análises de MEV das superfícies para: (a) superfície não cavitada; e superfícies testadas para tempos de (b) 60; (c) 120; (d) 180; (e) 420; (f) 900; e (g) 1800 min. [Fonte: Autor, 2021]. .....	116
Figura 27. (a) Padrões de DRX das superfícies polidas do aço 440C para os diferentes tratamentos térmicos adotados; (b) Perda de massa cumulativa em função do tempo de teste de cavitação para as amostras do aço 440 C apresentadas em (a); (c) Padrões de DRX referentes ao processo de transformação de fase ( $\gamma_{\text{RET}} \rightarrow \alpha'$ ) do aço 440C temperado ao ar (lote 1) entre 0-60 min de teste; e (d) Evolução da fração de $\gamma_{\text{RET}}$ dentro da área cavitada para a amostra temperada ao ar (lote 1) entre 0-500 min de teste. [Fonte: Autor, 2021]. .....	119
Figura 28. (a) Análise de MO para o aço 440C “como temperado ao ar”, antes do processo de cavitação (reagente Marble); e análise de MEV das superfícies (b) não cavitada; e testadas para tempos de (c) 60; (d) 120; (e) 180; (f) 420; (g) 900; e (h) 1800 min. [Fonte: Autor, 2021]. .....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição padrão de aços inoxidáveis martensíticos forjados e fundidos. [Fonte: Adaptado da ref. 51].....	27
Tabela 2. Perda de massa cumulativa (PMC), taxa de erosão média (AER) e profundidade média de erosão (PME) do aço CA6NM “como temperado” e “como revenido”, respectivamente. [Fonte: Autor, 2021]. ....	106
Tabela 3. Período de incubação (PI), período incubação nominal (PIN), taxa de erosão máxima (MER) e resistência à erosão por cavitação (REC) teórico e experimental para o aço CA6NM ‘como temperado’ e “como revenido”, respectivamente. [Fonte: Autor, 2021].....	107
Tabela 4. Perda de massa cumulativa (PMC), taxa de erosão média (AER) e profundidade média de erosão (PME) do aço 304 “como solubilizado”. [Fonte: Autor, 2021].....	110
Tabela 5. Período de incubação (PI), período incubação nominal (PIN), taxa de erosão máxima (MER) e resistência à erosão por cavitação (REC) teórico e experimental para o aço 304 “como solubilizado”. [Fonte: Autor, 2021]. ....	112
Tabela 6. Perda de massa cumulativa (PMC), taxa de erosão média (AER) e profundidade média de erosão (PME) do aço 420 “como temperado”. [Fonte: Autor, 2021]. ....	115
Tabela 7. Rampas de aquecimento adotadas para a elaboração do processo de têmpera do aço 440C. [Fonte: Autor, 2021].....	118
Tabela 8. Período de incubação (PI), período incubação nominal (PIN) e taxa de erosão máxima (MER) para as diferentes condições de tratamento térmico do aço 440C. [Fonte: Autor, 2021]. ....	120
Tabela 9. Perda de massa cumulativa (PMC), taxa de erosão média (AER) e profundidade média de erosão (PME) dos diferentes tratamentos térmicos realizados no aço 440C. [Fonte: Autor, 2021].....	121

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\gamma_{REV}$  – Austenita Revertida

*ASTM* – American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais)

*DRX* – Difractometria de Raios-X

*MEV* – Microscopia Eletrônica de Varredura

*PI* – Período de Incubação

$\alpha'$  – Martensita como Temperada e/ou Revenida

$\gamma$  – Austenita

*ISI* – American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferro e Aço)

*ABNT* – Associação Brasileira de Normas Técnicas

*DIN* – Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão para Normatização)

$\varepsilon$  – Martensita

*He* – Elasticidade da Superfície Local

*EFE* – Energia de Falha de Empilhamento

*CCC* – Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado

*CFC* – Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada

*TCC* – Estrutura Cristalina Tetragonal de Corpo Centrado

*AIMM* – Aços Inoxidáveis Martensíticos Macios

$\delta$  – Ferrita delta (*CCC*)

$M_S$  – Temperatura de Início de Transformação Martensítica

$M_F$  – Temperatura de Fim de Transformação Martensítica

$\gamma_{RET}$  – Austenita Retida

*TRC* – Transformação a Resfriamento Contínuo

*HV* – Dureza Vickers

$A_{C1}$  – Temperatura de Início de Transformação Austenítica

$M_d$  – Temperatura na qual 50% de Martensita é Formada

*HCP* – Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta

*MET* – Microscopia Eletrônica de Transmissão

*REC* – Resistência à Erosão por Cavitação

$F_{mat}$  – Fator do Material

*MER* – Maximum Erosion Rate (Taxa de Erosão Máxima)

*PIN* – Período de Incubação Nominal

*PMC* – Perda de Massa Cumulativa

*AER* – Average Erosion Rate (Taxa de Erosão Média)

*EDS* – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia

*EEO* – Espectrometria de Emissão Ótica

*MO* – Microscopia Ótica

*WEDM* – Wire Electrical Discharge Machine (Máquina de Descarga Elétrica a Fio)

*UFPR* – Universidade Federal do Paraná

*LaMaTS* – Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais

*LORXI* – Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação

*JCPDS* – Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó)

*H* – Dureza

*PME* – Profundidade Média de Erosão

*MFM* – Microscopia de Força Magnética

*EBSD* – Electron Backscatter Diffraction (Difração de Elétrons Retroespalhados)

*h* – Hora ou horas (unidade de tempo)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 APRESENTAÇÃO E CONTEXTO.....	17
1.2 JUSTIFICATIVA.....	19
1.3 OBJETIVOS .....	20
1.3.1 OBJETIVO GERAL.....	20
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
1.4 ESTRUTURA DA TESE .....	21
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>22</b>
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS .....	22
2.1.1 DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES – AÇOS INOXIDÁVEIS .....	23
2.1.2 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS .....	25
2.1.2.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE TÊMPERA.....	28
2.1.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO DE REVENIMENTO .....	30
2.1.2.3 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO MACIO <i>ASTM A743 CA6NM</i> .....	31
2.1.3 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS .....	36
2.1.3.1 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO <i>ABNT 304</i> .....	38
2.2 DESGASTE EROSIVO POR CAVITAÇÃO .....	42
2.2.1 ASPECTOS METALÚRGICOS DA CAVITAÇÃO EM AÇOS .....	44
2.2.1.1 TRANSFORMAÇÃO DE FASE (AUSTENITA→MARTENSITA) EM AÇOS AUSTENÍTICOS E MARTENSÍTICOS SOB ESFORÇOS DE CAVITAÇÃO.....	46
2.2.2 ENSAIO DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO .....	49
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>53</b>
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÃO .....	55

3.1.1 AMOSTRAS DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO <i>ASTM</i> A743 CA6NM .....	55
3.1.2 AMOSTRAS DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO <i>ABNT</i> 304.....	58
3.2 ENSAIO DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES ESTUDADAS.....	59
3.2.1 PROCEDIMENTO DE CARACTERIZAÇÃO POR <i>DRX</i> E MICRODUREZA DA ÁREA CAVITADA.....	61
3.2.1.1 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM .....	61
3.2.1.2 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 304 .....	64
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
4.1 ANÁLISES QUÍMICA, DE MICROSCOPIA ÓTICA, <i>DRX</i> E MICRODUREZA DOS AÇOS ANTES DO ENSAIO DE CAVITAÇÃO .....	67
4.1.1 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM .....	67
4.1.2 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 304 .....	70
4.2 ANÁLISES DE PERDA DE MASSA DE MATERIAL, <i>DRX</i> , MICRODUREZA E <i>MEV</i> DOS AÇOS APÓS ENSAIO DE CAVITAÇÃO .....	72
4.2.1 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM .....	72
4.2.2 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 304 .....	82
<b>5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>91</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>95</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>106</b>
ANEXO I – AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM.....	106
ANEXO II – AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 304.....	110
ANEXO III – AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO 420 .....	113
ANEXO IV – AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO 440C .....	117



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 APRESENTAÇÃO E CONTEXTO

Os primeiros estudos que fundamentam a ciência da cavitação foram realizados por pesquisadores renomados como Euler (1754), Reynolds (1894), Lord Rayleigh (1842-1919) e entre outros [1]. Atualmente, o conhecimento a respeito do processo de cavitação tem sido regularmente aprimorado através de trabalhos que compreendem diferentes materiais de substrato [2-30], bem como processos e condições específicas de tratamentos de superfície [31-46]. Basicamente, o fenômeno de cavitação envolve o crescimento e colapso de bolhas de vapor de água que produzem pulsos de ondas de choque de alta magnitude, com pressões entre 1-1,5 GPa, causados por microjatos de alta velocidade que atingem a superfície do material, e que levam sistemas hidrodinâmicos e turbomáquinas como hélices, bombas hidráulicas e pás de turbinas a apresentar danos significativos de erosão [1, 6, 47-50].

O grande número de estudos que tentam correlacionar o comportamento dos materiais sob esforços de cavitação com diferentes propriedades mecânicas, tais como módulo de elasticidade (módulo de young), ductilidade, dureza, limite de resistência ao escoamento, de resistência à tração e de fadiga, bem como tenacidade à fratura [4-6, 8, 9, 17, 19], demonstram como é difícil definir a resistência à erosão por cavitação do material do ponto de vista das propriedades. No entanto, é importante salientar que foi determinado com sucesso por Hattori e Ishikura [17] uma correlação entre resistência à erosão por cavitação e dureza muita bem aceita para vários aços inoxidáveis, incluindo os aços *ASTM A743 CA6NM* (composição química semelhante ao aço *SCS5* do estudo de [17]) e *AISI/ABNT 304* que foram estudados aqui neste trabalho de pesquisa.

Os aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos têm sido comumente utilizados em sistemas hidrodinâmicos. Os martensíticos, apesar de sua menor resistência a corrosão quando comparado à outras classes de aços inoxidáveis, como os próprios austeníticos, se destacam por elevada dureza que promove significativo aumento da resistência ao desgaste metal-metal e resistência à abrasão [51]. Com o objetivo de analisar a resistência ao desgaste envolvendo contato sólido-líquido desta classe de aços inoxidáveis diversos estudos foram realizados sob esforços de cavitação [5, 12-14, 17, 40], de modo que a dureza da matriz martensítica e o processo de refino de grão foram relacionados com o aumento de resistência a cavitação. No que diz respeito aos aços inoxidáveis austeníticos, a aplicabilidade em meios susceptíveis a cavitação é atribuída a boa resistência à corrosão

e significativa capacidade de encruamento [51]. Diversos autores, assim, reportaram a importância de uma matriz austenítica sob esforços de cavitação [5, 7, 11-15, 17, 23-25, 27, 29, 30], resultados estes que demonstraram que o aumento de resistência a cavitação está vinculado a alterações microestruturais referentes ao processo de transformação de fase austenita→martensita ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ;  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ ;  $\gamma \rightarrow \varepsilon + \alpha'$ ), elevada capacidade de encruamento, refino de grão, solução sólida (substitucional e intersticial) e orientação cristalográfica do material de estudo.

De acordo com Heathcock et al. [5] a resistência a erosão dos aços inoxidáveis martensíticos, BS431S29 (0,11% C; 1% Mn; 0,8% Si; 15,6% Cr e 2,34% Ni, em wt. %) e DIN 4112 (0,91% C; 1% Mn; 1,0% Si; 18,5% Cr e 1,15% Mo e Ti 0,1%, em wt. %), como temperado e temperado e revenido foi diretamente relacionada a dureza do material, enquanto que para os aços inoxidáveis austeníticos, AISI 304, 316 e Hadfield's, o aumento de resistência a erosão foi vinculado ao processo de transformação de fase austenita→martensita ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ).

Wang e Zhu [13, 14] mostraram que o papel do processo de transformação de fase austenita→martensita ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ) na resistência das ligas de aços inoxidáveis austeníticas estudadas, Fe-Cr-Ni-Mn, estava associado com a elasticidade da superfície local ( $H_e$ , que é relacionado com a capacidade de retorno elástico da superfície analisada), capacidade de encruamento e absorção de energia pelo processo ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ). Importante salientar que não foi encontrada nenhuma correlação entre a resistência das ligas estudadas com a dureza das superfícies erodidas [13, 14].

Foi verificado por Park et al. [20] durante o processo de cavitação de ligas de aço austeníticas, Fe-10Cr-10Ni-xC ( $x = 0,3-0,6$  wt. %), que a transformação martensítica induzida por deformação ocorre nas superfícies de análise, de modo que a energia gerada durante os esforços de cavitação foi absorvida através da transformação (austenita→martensita) e, desta forma, melhorou a resistência à erosão por cavitação do material. Em outro trabalho elaborado por Park et al. [21] foram investigados os mecanismos de danos ocasionados pelo processo de cavitação de duas ligas de aços inoxidáveis austeníticas, Fe-Cr-C-Mn/Ni, e também foi concluído que a liga que apresentou capacidade de sofrer transformação martensítica ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ) obteve maior resistência à erosão por cavitação.

Yun et al. [24] estudaram o efeito da transformação martensítica ( $\alpha'$  e  $\varepsilon$ ) na resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis austeníticos, Fe-16Cr-0,4C-xMn ( $x = 5, 10$  e  $15$  wt. %), e foi observado que quando ocorreu diminuição da EFE (energia

de falha de empilhamento) a fração volumétrica de martensita ( $\alpha'$ ) transformada diminuiu enquanto a fração de martensita ( $\varepsilon$ ) aumentou. Apesar desta característica de inversão da quantidade de fração volumétrica de martensita que foi formada ( $\alpha'$  e  $\varepsilon$ ), o mais importante resultado obtido foi que a transformação de fase (austenita→martensita) melhorou a resistência à erosão por cavitação dos aços que foram analisados [24].

Neste contexto, apesar do processo de transformação de fase (austenita→martensita) como mecanismo de aumento resistência à erosão por cavitação ter sido já estudado por diversos autores, tanto em aços inoxidáveis martensíticos quanto em austeníticos, como acima apresentado, poucos trabalhos tem sido elaborados, até o presente momento, acerca do papel de tais transformações na transição entre incubação e aceleração durante processo de cavitação nas referidas ligas metálicas estudadas.

Dessa maneira, este trabalho foi realizado levando-se em consideração a ausência de estudos da área procurando definir como o comportamento das fases martensita e austenita em aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos influencia a transição entre incubação e aceleração no processo de cavitação. Conforme será visto à frente, para o desenvolvimento da presente tese, ênfase foi dado ao estudo de dois aços, um martensítico, no caso o aço *ASTM CA6NM* e, outro, austenítico, no caso o aço *AISI/ABNT 304*, os quais são largamente aplicados em sistemas hidrodinâmicos e, desta forma, podem corroborar no entendimento e possível avanço tecnológico a respeito da relação microestrutura-comportamento à erosão por cavitação de aços inoxidáveis. Importante, por fim, destacar, que o desenvolvimento da presente tese já resultou na publicação de trabalhos do presente autor, Santos et al. [52, 53].

## 1.2 JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento deste trabalho é justificado pela importância de se investigar como o comportamento das fases martensita e austenita presente nos aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos pode influenciar o comportamento à erosão por cavitação destes aços, quando ensaiados segundo a norma *ASTM G32-10* [54]. Para a realização do presente estudo, foram escolhidos os aços inoxidáveis martensítico *CA6NM* e austenítico *304*, levando-se em consideração, principalmente, os diferentes estágios iniciais da cavitação, procurando-se enfatizar a transição entre a incubação e aceleração, períodos estes devidamente definidos pela referida norma [54]. A tese aqui desenvolvida proporcionou, assim, um significativo aumento de conhecimento a respeito do

comportamento em cavitação das fases martensita e austenita (tipicamente presente em aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos, respectivamente), do processo de transformação de fase (austenita→martensita) induzida por deformação sob esforços provenientes do fenômeno de cavitação, bem como, por fim, de como tal comportamento pode definir a transição entre os regimes de incubação e aceleração relacionados à cavitação dos aços aqui estudados. A contribuição científica desta pesquisa é corroborada pelo estudo inédito que detalha a evolução de todo o processo inicial de cavitação nas ligas aqui estudadas, levando-se em consideração o tempo e a profundidade na qual a referida transformação de fase sob esforços de cavitação ocorre, determinando-se assim a relação entre evolução da microestrutura-resistência à erosão por cavitação dos aços CA6NM e 304.

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é avaliar como ocorre a transição entre período de incubação e aceleração em função do comportamento das fases martensita e austenita presentes nos aços CA6NM e 304, sob esforços advindos da cavitação, considerando a evolução destas fases na superfície do material ensaiado a partir do processo de transformação de fase (austenita→martensita) induzida por esforços de cavitação, confirmando, desta maneira, a real importância da formação da martensita como mecanismo de aumento de resistência à erosão por cavitação nos aços aqui estudados.

#### 1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o efeito da austenita revertida ( $\gamma_{REV}$ ) e da austenita ( $\gamma$ ) presente nos aços CA6NM e 304, respectivamente, na resistência à erosão por cavitação, de maneira a avaliar o papel do tempo de ensaio, ao qual o material é exposto aos esforços de cavitação, na quantidade transformada e na profundidade efetiva, na qual a transformação de fase;
- Analisar de forma comparativa o papel dos tratamentos térmicos de têmpera e de têmpera + revenido (para o aço CA6NM) e de solubilização (para o aço 304), adotados visando-se estudar a resistência à erosão por cavitação dos aços inoxidáveis aqui considerados, com base nas fases presentes na superfície

estudada, determinando-se os principais parâmetros de cavitação, no caso, período de incubação, período de aceleração e período de máxima taxa de erosão, de acordo com a norma *ASTM G32-10*;

- Por fim, analisar o comportamento dos respectivos aços inoxidáveis de modo a determinar como ocorre, a nível de mecanismo, o processo de erosão por cavitação das superfícies analisadas.

#### 1.4 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho está estruturado em seis capítulos, incluindo este primeiro, no qual é realizado a inserção do tema de pesquisa que será abordado, bem como a justificativa e os objetivos deste estudo.

No capítulo 2 é apresentado uma fundamentação teórica mais detalhada a respeito dos assuntos relacionados ao tema de pesquisa como, por exemplo, aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos, e aplicação destas classes de aços inoxidáveis sob esforços de cavitação, dando ênfase aos fundamentos que compõem a área de estudo bem como o estado da arte para elaboração do trabalho.

O capítulo 3 consiste na apresentação da metodologia aplicada neste trabalho, de modo que foi descrito o procedimento empregado para preparação das amostras, os parâmetros aplicados nos tratamentos térmicos, e as técnicas de caracterização microestrutural, mecânica e tribológica adotadas.

No capítulo 4 foram abordados os resultados obtidos e, conseqüentemente, os mesmos são discutidos.

Para finalizar a tese, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas e, no capítulo 6, são elencadas sugestões para trabalhos futuros com o intuito de aumentar o avanço tecnológico do tema aqui estudado.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis constituem um grupo de aços alta liga (acima de 5% em peso de elementos de liga na composição química) baseados nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. No que diz respeito a característica de inoxidabilidade, estes aços devem apresentar no mínimo 10,5% em peso de cromo dissolvido em solução sólida na matriz do ferro. Este cromo presente na composição química do aço (acima de 10,5%) promove a formação de uma fina camada de óxidos passiva na superfície deste metal, pelo fato que o cromo apresenta uma maior afinidade ao oxigênio em relação ao ferro, de maneira a proporcionar elevada resistência a oxidação e à corrosão em relação às demais classes de aços. Esta camada é transparente, impermeável e pode ser regenerada na superfície do material caso seja rompida, sendo assim ela reduz fortemente a cinética de oxidação e dificulta o transporte de oxigênio e dos elementos de liga para que a oxidação possa continuar. Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com as características da estrutura cristalina/microestrutura como: ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex e os endurecíveis por precipitação [51].

Neste contexto de estrutura cristalina, basicamente os ferríticos são aqueles que apresentam estrutura cúbica de corpo centrado (*CCC*) à temperatura ambiente; por outro lado, os austeníticos apresentam adição de elementos de liga austenitizantes com o objetivo de manter a estrutura cúbica de face centrada (*CFC*) estável à temperatura ambiente. Os martensíticos apresentam significativa adição de elementos de liga para aumentar sua temperabilidade e, conseqüentemente, obter estrutura tetragonal de corpo centrado (*TCC*) devido processo de têmpera, e quando do tratamento térmico de revenimento sua estrutura é transformada em cúbica de corpo centrado (*CCC*) pelo alívio de tensões internas na microestrutura. Os aços inoxidáveis conhecidos como duplex são aqueles que apresentam uma estrutura mista, composta de 50% de fase ferrítica e 50% de fase austenítica e, por fim, os endurecíveis por precipitação são formados de precipitados que são obtidos através do tratamento térmico de envelhecimento após solubilização, sendo a fase da matriz, na qual os precipitados são formados, martensítica ou austenítica [51]. Neste trabalho, a discussão ficará restrita aos aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos, devido à grande utilização em sistemas industriais que necessitam de materiais com significativa resistência mecânica e tenacidade ao impacto, como ocorre em processos de desgaste erosivo por cavitação. A seguir será dado ênfase aos diagramas

de equilíbrio que são utilizados para entender as fases que podem ser formadas no estudo de aços inoxidáveis, especificamente no entendimento de martensíticos e austeníticos, classes de aços que são utilizadas neste trabalho.

### 2.1.1 DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES – AÇOS INOXIDÁVEIS

O diagrama Fe-Cr é o ponto inicial para descrever as fases estáveis dos aços inoxidáveis, uma vez que o Cr é o principal elemento de liga adicionado na composição química desta classe de aços (Figura 1). Este diagrama é preferencialmente aplicado para o estudo de aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos.

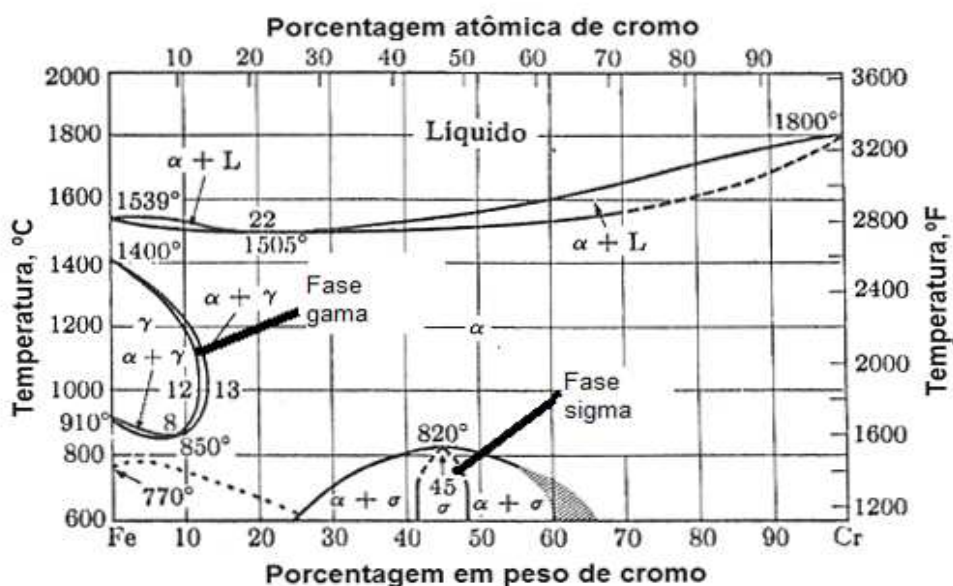


Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr. [Fonte: Adaptado de ref. 51].

Neste sistema binário, para uma faixa de concentração relativamente estreita de Cr (aproximadamente até 12,7% em peso) existe a fase austenita, num intervalo de temperatura entre 912-1394 °C. Ligas com teores de Cr em peso entre 12-12,7% apresentam estabilidade a elevadas temperaturas num campo bifásico, o qual é constituído de ferrita e austenita em equilíbrio termodinâmico. Com resfriamento rápido, a fase austenítica pode ser transformada em martensita [51].

Com adição do elemento químico carbono no sistema Fe-Cr, tem-se significativa variação no equilíbrio de fases do diagrama, uma vez que o carbono é responsável por expandir o campo de fase austenítico. Isto é muito importante para o desenvolvimento do aço inoxidável martensítico, uma vez que sua formação ocorre durante resfriamento a

partir do campo austenítico a elevadas temperaturas [51]. Na Figura 2 é demonstrado o efeito do elemento carbono e do nitrogênio na expansão do campo de fase da austenita ( $Fe-\gamma$ ) do diagrama de equilíbrio Fe-Cr da Figura 1 acima.

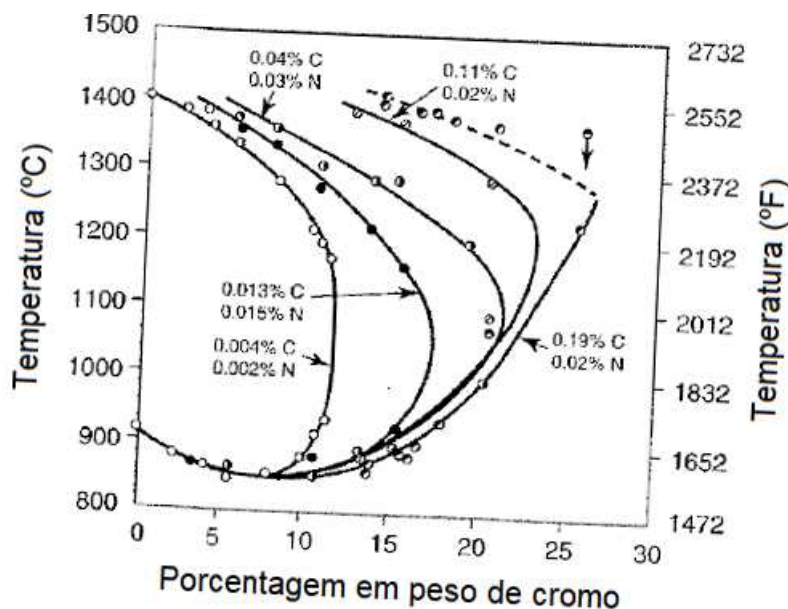


Figura 2. Efeito do carbono e nitrogênio na expansão do campo de estabilidade da fase austenita. [Fonte: Adaptado de ref. 51].

Importante efeito exerce o Ni no sistema Fe-Cr (ver Figura 1), de modo que expande o campo da austenita e permite sua estabilidade em temperatura ambiente [51]. Na Figura 3 é mostrado um diagrama, como exemplo, correlacionando o efeito do Cr e Ni na estrutura cristalina do ferro, no qual a proporção do Cr para o Ni é de 3:1, respectivamente. Neste diagrama (Figura 3) é nítido o efeito de estabilização do campo da fase austenita ( $\gamma$ ) proporcionado pelo elemento Ni.



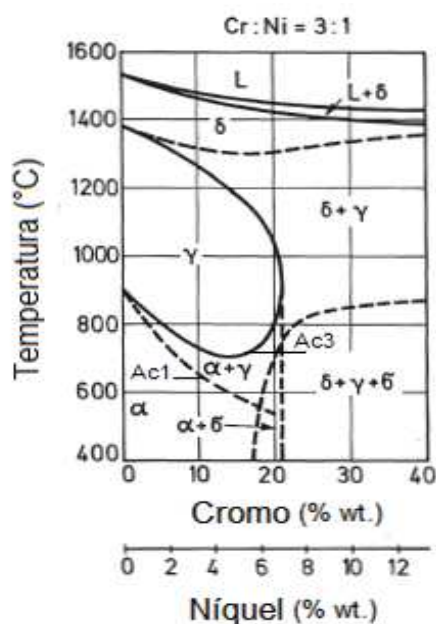


Figura 3. Perfil de concentração de um diagrama ternário constituído de Fe-Cr-Ni, de razão constante Cr:Ni (3:1). [Fonte: Adaptado de ref. 55].

Nos tópicos seguintes serão detalhadas as principais diferenças entre os aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos, bem como especificamente os aços empregados neste estudo, sendo eles: CA6NM e 304.

### 2.1.2 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

O estudo desses aços é fundamentado no sistema ternário Fe-Cr-C, os quais, após sua austenitização, podem ser endurecidos via resfriamento suficientemente rápido, pelo tratamento térmico de têmpera, no qual a transformação de equilíbrio da austenita em ferrita é totalmente suprimida, dando-se condições para ocorrer a transformação fora do equilíbrio da austenita em martensita (transformação martensítica). Estes mesmos aços, após sua têmpera, são devidamente revenidos com o objetivo de aumentar a ductilidade e a tenacidade do material para a maioria de aplicações industriais. Alguns tipos de aços presentes nesta classe dos martensíticos são: *ASTM* CA6NM e os *AISI/ABNT* 410, 416, 420, 440A, B, C e dentre outros [51]. A transformação martensítica assegura a essa classe de aços inoxidáveis resistência moderada à corrosão, elevada dureza, boa resistência à fadiga e excelente resistência ao desgaste quando comparada aos demais aços inoxidáveis [56].

O teor de carbono presente no aço inoxidável martensítico influencia a resistência mecânica e a resistência ao desgaste obtidos durante o tratamento térmico, de tal forma

que quanto maior a presença desse elemento na liga, maior é a dureza do material, acarretando também a formação de carbonetos primários que possibilitam um aumento da resistência ao desgaste. A formação e/ou obtenção de carbonetos na microestrutura final de um aço inoxidável martensítico passa a ser evidenciado para ligas contendo teores acima de 0,06% C, desde que submetidos à condição de recozimento pleno, ou mesmo para a condição de temperado (+ revenido), principalmente para as ligas com teores de carbono maiores (que é o caso dos tipos 420, 440A, B e C), quando sua temperatura e tempo de austenitização para sua têmpera não é elevada o suficiente para dissolver totalmente seus carbonetos [57-59]. A Tabela 1 apresenta a composição química típica esperada para estes aços aqui citados. Destaca-se aqui o teor de carbono, de Cr (e eventual Ni) esperado para as ligas *ASTM CA6NM* e *AISI/ABNT 410, 416, 420, 440A, B e C*, já referidas, a saber:

- Aço CA6NM: máx. 0,06% C + 11,5-14% Cr + 3,5-4,5% Ni;
- Aço 410: máx. 0,15% C + 11,5-13,5% Cr;
- Aço 416: máx. 0,15% C + 12-14% Cr;
- Aço 420: mín. 0,15% C + 12-14% Cr;
- Aço 440A: 0,60-0,75% C + 16-18% Cr;
- Aço 440B: 0,75-0,95% C + 16-18% Cr;
- Aço 440C: 0,95-1,20% C + 16-18% Cr.

Outra importância significativa desse elemento químico, o carbono, é o fato de ser um estabilizador da fase austenítica (ver Figura 2), proporcionando à expansão do campo de estabilidade dessa fase, sendo possível adicionar quantidades superiores de cromo na composição da liga e aumentar a resistência à corrosão do material produzido, sem afetar a estabilidade da fase austenítica a temperaturas elevadas [60]. Importante notar que é devido à presença deste campo austenítico que a têmpera é possível de ser realizada para obtenção da estrutura martensítica nestes aços.

Tabela 1. Composição padrão de aços inoxidáveis martensíticos forjados e fundidos. [Fonte: Adaptado da ref. 51].

Tipo	Composição química (wt. %)					
	C	Cr	Mn	Si	Ni	outros
403	0,15 máx.	11,5-13	1,0 máx.	0,5 máx.	-	-
410	0,15 máx.	11,5-13,5	1,0 máx.	1,0 máx.	-	-
410 NiMo	0,05 máx.	11,4-14	0,5-1,0	0,6 máx.	3,5-5,5	0,5-1,0 Mo
416	0,15 máx.	12-14	1,25 máx.	1,0 máx.	-	0,15 mín. S; 0,6 Mo
420	0,15 mín.	12-14	1,0 máx.	1,0 máx.	-	-
440A	0,60-0,75	16-18	1,0 máx.	1,0 máx.	-	0,75 Mo
440B	0,75-0,95	16-18	1,0 máx.	1,0 máx.	-	0,75 Mo
440C	0,95-1,2	16-18	1,0 máx.	1,0 máx.	-	0,75 Mo
CA15	0,15 máx.	11,5-14	1,0 máx.	1,5 máx.	1,0 máx.	0,5 Mo
CA6NM	0,06 máx.	11,5-14	1,0 máx.	1,0 máx.	3,5-4,5	0,4-1,0 Mo

Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados com diferentes finalidades, tais como: os de baixo carbono - “tipo turbina” - são utilizados devido as suas boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão relativamente elevada; os que apresentam médio carbono - “cutelaria” - são empregados onde é necessária uma dureza satisfatória, aliado a uma ductilidade razoável; e os tipos de alto carbono - “cutelaria e resistentes ao desgaste” - são utilizados pelo fato de apresentar elevada dureza, a qual, porém, é obtida com sacrifício da ductilidade [61].

Importante dentro desta classe de aços foi o desenvolvimento dos aços inoxidáveis martensíticos macios (*AIMM*), por meados da década de 1950 na Suíça. Estes aços diferenciam-se dos martensíticos comuns por apresentarem adições de Ni na liga. Com adição de Ni, normalmente para teores entre 4-6%, o campo da fase austenita expande, e o desenvolvimento de ferrita delta ( $\delta$ ) é eliminado completamente [55]. Nestes aços *AIMM*, devido elevado conteúdo de Ni, as temperaturas  $M_S$  e  $M_F$  de início e fim da transformação martensítica, respectivamente, são consideravelmente menores do que para os aços que não apresentam níquel na composição química [62], característica essa essencial para possibilitar a formação da austenita revertida durante o revenimento, e que será detalhada dentro do tópico referente ao aço CA6NM. Esta classe de aços é sempre utilizada na condição temperada e revenida com objetivo de obter excelente combinação entre resistência mecânica e tenacidade, além de possuírem elevada soldabilidade [62].

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento são aplicados. De acordo com [61], a têmpera é o tratamento térmico mais importante, porque através dele, e

acompanhado pelo revenido, é possível obter as estruturas e as propriedades que permitem o emprego dos aços em peças de maior responsabilidade e em aplicações mais críticas, como na indústria mecânica, na indústria de transporte e em outros diversos segmentos industriais. Estes dois tratamentos térmicos, têmpera e revenimento, serão descritos a seguir.

#### 2.1.2.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE TÊMPERA

Essa operação consiste em resfriamento, a partir da temperatura de austenitização (solubilização), em meio de grande capacidade de resfriamento, como água, óleo e ao ar, para evitar transformações perlíticas e bainíticas na peça em questão. Com o término do resfriamento, obtém-se a estrutura martensítica metaestável que confere elevada dureza e grande fragilidade ao aço na condição como temperado, já que é uma fase tetragonal de corpo centrado (*TCC*) supersaturada de carbono nos interstícios da rede cristalina do ferro, apresentando elevada densidade de discordâncias, e cuja resistência à tração também aumenta consideravelmente [63]. Dada a altíssima temperabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos, o resfriamento suficiente e necessário para temperá-los adequadamente pode ser feito ao ar ambiente, que foi um dos meios de têmpera utilizado para as ligas martensíticas usadas no presente trabalho.

As primeiras ripas ou placas formadas de martensita (morfologia da estrutura martensítica que depende do teor de carbono em solução sólida na fase) ocorrem na temperatura de início de formação da martensita ( $M_S$ ), de modo que essa temperatura é associada como a força motriz para transformação cisalhante (austenita→martensita). Na prática, ainda, dependendo do teor de carbono da liga, a temperatura ambiente, na qual o resfriamento do material é normalmente interrompido, pode não ocorrer à temperatura de fim de transformação de martensita ( $M_F$ ). Neste caso, assim, não se consegue a completa transformação martensítica no aço considerado, de modo que algum teor de austenita retida pode estar presente na microestrutura, sendo tanto maior a fração volumétrica de austenita retida quanto maior for o teor de carbono da liga. Normalmente tal fração de austenita retida em um aço temperado passa a ser significativa quando seu teor de carbono é maior que 0,4% (em peso) na liga [64]. Assim, os aços inoxidáveis martensíticos tipos 440A, B e C normalmente apresentam muita austenita retida após sua têmpera, conforme será visto à frente para a liga 440C, aqui também estudada inicialmente (Anexo IV). Para o tipo 420 não se espera qualquer presença de austenita retida, e que aqui também foi

estudado (ver Anexo III). Por fim, o aço CA6NM, apesar de apresentar muito baixo teor de carbono, conforme visto, poderá ter consideráveis frações de austenita em sua microestrutura (normalmente até 30%, em volume), não devido ao seu teor de carbono que é muito baixo, mas sim por esta fração, neste tipo de aço, passar a ser uma função dependente do teor de Ni, temperatura e tempo de revenimento, cujo valor máximo de 30% aqui indicado é usualmente obtido no revenimento realizado em temperaturas próximas a 620 °C e teor de Ni próximo a 6% (wt. %) na liga. Aqui neste estudo, conforme visto à frente, o teor de austenita obtido para o aço CA6NM foi de  $14 \pm 2\%$ . Neste caso, a austenita é chamada de revertida (por ocorrer no revenimento do aço) e não de retida (quando está é advinda exclusivamente da têmpera), fato tipicamente verificado para este aço CA6NM, além de ocorrer também para outros tipos da classe dos *AIMM*.

A presença da austenita retida pode também estar relacionada a elevadas tensões elásticas entre as últimas ripas ou placas de martensita que se formam, e que tendem a suprimir o crescimento ou espessamento adicional das ripas ou placas já existentes. Outro fator importante para a presença da austenita retida é devido a característica de expansão volumétrica vinculada a formação da martensita, aproximadamente 4%, que implica na dificuldade de toda a fase austenita conseguir acomodar o processo de transformação de fase (austenita→martensita) [65] (após Thelning [64]). A austenita retida pode ser potencialmente benéfica para a tenacidade dos aços altamente ligados [51].

Voltando-se para a transformação martensítica, segundo Lippold e Kotecki [51] a temperatura  $M_S$  de formação da martensita é uma função da composição química do aço. Quase todos elementos de liga adicionados ao aço (exceto cobalto) diminuem a temperatura de início de transformação martensítica ( $M_S$ ), e o carbono exerce maior influência nessa transformação. A Equação 1 abaixo pode ser utilizada para estimar a temperatura  $M_S$  [51].

$$M_S (^{\circ}\text{C}) = 540 - (497 \text{ C} + 6,3 \text{ Mn} + 36,3 \text{ Ni} + 10,8 \text{ Cr} + 46,8 \text{ Mo}) \quad (1)$$

Onde:  $M_S$  é a temperatura inicial de formação da martensita e C, Mn, Ni, Cr e Mo são os respectivos teores de elementos de liga expressos em wt. % (em peso).

A temperatura de fim de transformação martensítica ( $M_F$ ) é aproximadamente 100 °C abaixo do valor da  $M_S$  [51].

Interessante ressaltar, conforme já sinalizado, que no processo de têmpera dependendo do teor de carbono do aço, normalmente para aços com elevado teor deste elemento, tem-se a presença de carbonetos [64], e que podem ser designados como “primários” devido a sua formação ocorrer durante processo de têmpera do material. A precipitação de carbonetos é um processo dependente do tempo e da temperatura, sendo amplamente determinado pela difusão de carbono na faixa de temperatura mais baixa, e também pelo aumento da solubilidade do carbono no material de base em temperaturas mais elevadas [55]. Esses carbonetos podem ser formados durante processo de solidificação da liga, devido segregação de elementos de liga que são formadores de carbonetos e, mesmo num aquecimento posterior à sua obtenção, como no caso da etapa de austenitização, para a realização da têmpera do aço, sua dissolução pode não ocorrer de maneira completa. Por fim, a precipitação destes carbonetos também pode estar relacionada à taxa de resfriamento do processo de têmpera ser lento, possibilitando desta maneira o processo de difusão de elementos formadores de carbonetos, como por exemplo, carbono e cromo (principal elemento de liga adicionado aos aços inoxidáveis), que são necessários para a formação de núcleos estáveis [64, 65].

Os carbonetos afetam as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis por sua presença dentro dos grãos e nos contornos de grãos. Dependendo da composição química da liga, da afinidade eletrônica e do tratamento térmico adotado podem ser observados distintos tipos de carbonetos, como MC,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $Cr_2C_3$ , onde M representa um ou mais tipos de átomos metálicos. Estes carbonetos tendem a precipitar nas seguintes regiões da estrutura cristalina, de acordo com a menor energia necessária para criação da interface entre as fases: aleatoriamente nos contornos de grãos, interfaces coerentes e não coerentes dos contornos de macla e discordâncias intragranulares [66].

Após processo de têmpera, o aço é submetido ao revenimento para melhorar determinadas propriedades mecânicas como, por exemplo, tenacidade e ductilidade. Este tratamento térmico será descrito na sequência.

#### 2.1.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO DE REVENIMENTO

No revenimento as peças temperadas são reaquecidas com o intuito principal de aumentar a ductilidade dos aços, devido alívio de tensões presentes na estrutura martensítica tetragonal de corpo centrado (*TCC*), de tal forma que a martensita revenida

apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (*CCC*) e proporciona ao aço significativa resistência mecânica e tenacidade [63].

Dependendo da temperatura aplicada no revenimento (sempre abaixo da temperatura de austenitização), diferentes transformações metalúrgicas podem ocorrer na matriz martensítica do aço. Dentre elas pode-se citar a transformação da austenita retida em martensita ( $\gamma_{RET} \rightarrow \alpha'$ ), que pode ocorrer principalmente para o caso do aço tipo 440C (que também foi considerado neste trabalho, ver Anexo IV), precipitação de carbonetos e, nos aços *AIMM*, a formação da austenita revertida ( $\gamma_{REV}$ ) [63].

Durante o processo de revenimento dos aços o primeiro carboneto formado é sempre a cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), e isto se deve a elevada capacidade de mobilidade do carbono e de pequenos rearranjos locais de átomos de ferro sem difusão extensiva do elemento de liga substitucional. Os primeiros carbonetos de liga são formados em temperaturas suficientemente elevadas, acima de 500 °C, de modo a promover difusão de elementos de liga substitucionais. Neste contexto, a sequência de precipitação de “carbonetos secundários” é apresentada na Figura 4 abaixo [67].

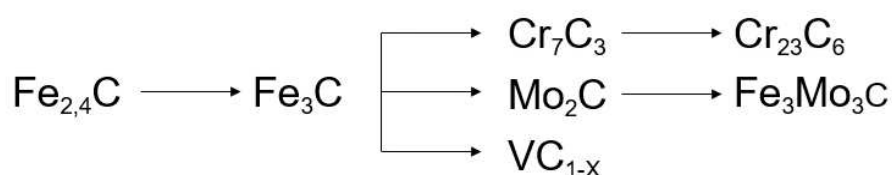


Figura 4. Sequência de precipitação de carbonetos nos aços. [Fonte: Adaptado da ref. 67].

As transformações metalúrgicas que podem ocorrer na matriz martensítica, para ambos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, serão detalhadas a seguir, apenas para o aço desta classe aqui estudado de forma aprofundada, no caso, o CA6NM.

### 2.1.2.3 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO MACIO *ASTM* A743 CA6NM

Este aço inoxidável martensítico macio (*AIMM*) foi desenvolvido na Suíça no ano de 1960. É designado pela *ASTM* “como A743 grau CA6NM” (*ASTM* A743/A743M, [68]). Na nomenclatura deste aço, a primeira letra representa a sua resistência em meios corrosivos (C), a segunda letra indica o valor nominal do teor de níquel, de modo que com o aumento do teor de Ni, a designação se altera de A até Z, os números que seguem

as duas primeiras letras indicam a porcentagem máxima de carbono (0,06% em peso de carbono máximo na liga) e, por último, as letras subsequentes que correspondem à primeira letra dos elementos de liga presentes no material, nesse caso, níquel (N) e molibdênio (M). A composição química do aço, em wt. % (em peso), é a seguinte [68]: 0,06% C (máx); 1% Mn (máx); 1% Si (máx); 11,5-14% Cr; 3,5-4,5% Ni; 0,4-1% Mo; 0,04% P (máx), 0,03% S (máx) e Fe em balanço.

Este aço tem sido utilizado na fabricação de componentes de grandes seções como: bombas, compressores, componentes da indústria química e de petróleo, rotores de turbinas hidráulicas, e entre outros devido às suas excelentes propriedades mecânicas de resistência à deformação, resistência à erosão por cavitação, alta temperabilidade, tenacidade e soldabilidade [69]. Importante atenção deve ser fornecida ao aço CA6NM no que diz respeito à sua composição química e tratamento térmico empregado com o objetivo de obter maior eficiência nas propriedades mecânicas descritas.

O aço CA6NM é normalmente austenitizado entre 950 a 1050 °C, na qual, ocorre a homogeneização dos elementos segregados, a dissolução de carbonetos e decomposição da ferrita delta oriunda do material bruto de fundição [70, 71]. Na Figura 5 é apresentado um diagrama de transformação a resfriamento contínuo (*TRC*) do aço CA6NM. Neste diagrama *TRC* é possível observar a alta temperabilidade do aço em estudo, e mesmo com um resfriamento lento (aproximadamente 30 horas) não ocorre nenhuma transformação difusional na microestrutura, ou seja, de austenita para perlita, ferrita ou bainita, apenas verificando-se a formação da martensita. Outra característica importante apresentada no diagrama *TRC* é que no fim de cada curva de resfriamento é obtido o valor de dureza da martensita formada. Estes valores não são elevados quando comparados a outros aços inoxidáveis martensíticos que contém um teor de carbono maior em peso na sua composição química, e isto se deve a dureza da martensita ser proporcional a quantidade de carbono supersaturando os interstícios da rede cristalina do ferro e, desta forma, o valor de dureza para o aço CA6NM é baixo (entre 383-397 *HV*, ver Figura 5).



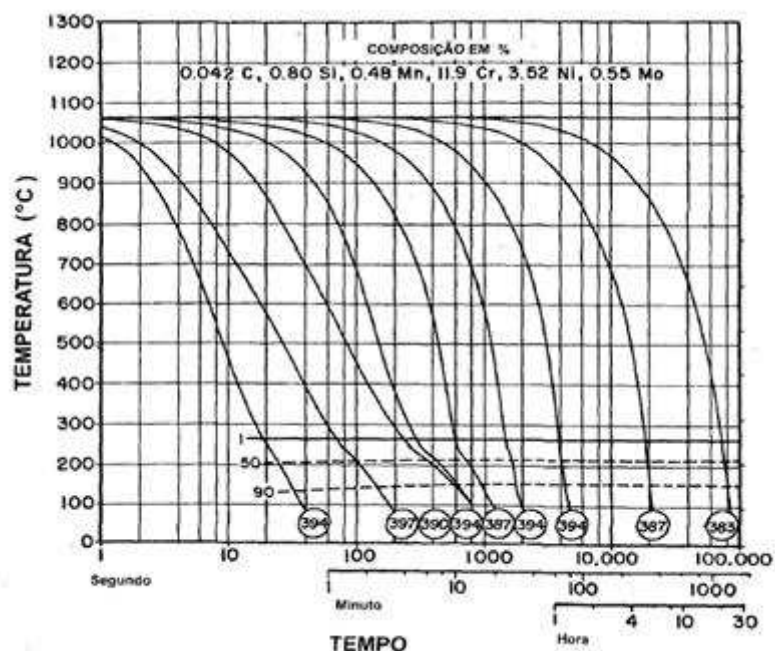


Figura 5. Diagrama TRC de um aço CA6NM. [Fonte: Adaptado de ref. 70].

De acordo com a Figura 5, a curva de início de transformação martensítica ( $M_S$ ) é de aproximadamente 260 °C e, desta forma, a temperatura  $M_F$  pode ser definida como sendo próxima a 160 °C, de acordo com o que foi relatado por [51] a respeito da diferença de aproximadamente 100 °C entre a  $M_S$  e  $M_F$ . Neste contexto, quando realizado a têmpera ao ar do aço CA6NM a microestrutura obtida é 100% martensítica [62, 70-72].

O aço CA6NM é utilizado na condição como temperado e revenido para diversas aplicações industriais, com ênfase à fabricação de componentes de máquinas hidráulicas, e isto se deve, principalmente, à formação de austenita metaestável durante o revenimento do material. Está austenita, obtida a partir do revenimento adequado deste aço, normalmente realizado na temperatura de 620 °C, é usualmente chamada de “austenita revertida, ( $\gamma_{REV}$ )”. Conforme indicado na Figura 3, quando da aplicação de temperaturas de revenimento próximas de  $A_{C1}$  (temperatura de início de transformação austenítica), adentrando-se no campo bifásico formado pela austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\alpha$ ) para condições próximas do equilíbrio (o que pode ser esperado na etapa de reaquecimento para a temperatura de revenimento do aço), ocorre a formação deste tipo de austenita, a qual é muito finamente distribuída ao longo dos contornos da fase martensita [73].

Foi relatado por Crawford et al. [70], que durante o revenimento do aço CA6NM numa temperatura de 530 °C tem-se o início da formação desta austenita, que é menor que a temperatura de transformação  $A_{C1}$  (ver Figura 3). Essa temperatura, de 530 °C, é

menor que a normalmente empregada no revenimento deste aço (605–620 °C) e, desta forma, sempre que adotadas temperaturas próximas a 620 °C, tem-se a presença desta austenita dispersa na matriz martensítica. E, de acordo com [74], a presença do níquel diminui a curva de temperatura  $A_{C1}$  do aço CA6NM, possibilitando desta forma que o revenimento seja realizado idealmente em torno de 620 °C para obtenção da  $\gamma_{REV}$ . Caso seja aplicada uma temperatura de revenimento superior a 620 °C a austenita revertida é passível de ser transformada novamente em martensita ( $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ ), e isto se deve a liga sofrer processo de solubilização (austenitização) de modo que no resfriamento do revenimento a formação da martensita ocorre novamente [70].

Em outras palavras, foi relatado também por Carrouge et al. [75] e Woollin e Carrouge [76] que a formação da  $\gamma_{REV}$  na microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos (*AIMM*) pode estar relacionada a um “tratamento térmico de recozimento intercrítico”, ou seja, a partir de um revenimento específico, quando realizado acima da temperatura de início de formação da austenita no aquecimento ( $A_{C1}$ ), a qual coincide com o início do campo bifásico ( $\alpha+\gamma$ ). Neste caso, a fração volumétrica de austenita formada é dependente da temperatura e do tempo de duração do tratamento térmico. Por exemplo, se a temperatura  $A_{C1}$  (ver Figura 3) for excedida 40 °C, apenas uma pequena quantidade desta fase ( $\gamma_{REV}$ ) é formada, pelo fato, que a transformação é difusional e a austenita para ser formada de forma estável tem que ser enriquecida preferencialmente com seus principais elementos de liga gamagêneos, como Ni, Mn, C e N. Este enriquecimento causa forte decaimento da temperatura  $M_S$  e, conseqüentemente, esta austenita permanece estável na microestrutura após seu resfriamento, a partir do final do revenimento do aço. Caso a temperatura de revenimento seja suficientemente elevada, na qual a fração volumétrica de austenita em equilíbrio é grande, o relativo enriquecimento dos elementos de liga como Ni, Mn, C e N nesta fase austenita é reduzido, resultando na elevação de sua temperatura  $M_S$ , e o resfriamento do aço, à temperatura ambiente a partir do final de seu revenimento, proporcionará uma completa transformação martensítica, o que explica a total ausência de austenita revertida para as ligas CA6NM, quando revenidas em temperaturas relativamente acima de 620 °C, ou seja, normalmente acima de 650 °C.

Nos *AIMM* os excelentes valores de tenacidade obtidos são devido à formação da austenita revertida durante processo de revenimento em temperaturas próximas a 600 °C. Pelo fato desta fase encontrar-se dispersada e finamente distribuída na matriz martensítica do aço, sua detecção por microscopia óptica não é possível de ser realizada [62]. A fração

volumétrica de  $\gamma_{REV}$  que pode ser formada aumenta com o incremento do conteúdo de níquel nos aços inoxidáveis martensíticos Cr-Ni de baixo carbono, designados como *AIMM*. Quando presentes 4% Ni (em peso), a fração máxima de  $\gamma_{REV}$  que pode ser formada é de 15%, e com 6% Ni, esse valor pode chegar a 30% na microestrutura [62].

Song et al. [77], demonstraram que a austenita revertida formada durante revenimento do aço CA6NM proporcionou aumento da tenacidade ao impacto a baixas temperaturas do material. O enriquecimento da  $\gamma_{REV}$  pelos solutos Ni, Cr e Mn foi atribuído como fator preponderante no decaimento da temperatura  $M_S$  e, desta forma, possibilitou maior estabilidade térmica a baixas temperaturas desta fase [77]. Também foi observado por Song et al. [78], durante revenimento “intercrítico” do aço CA6NM, que a austenita revertida se forma a partir de sítios de nucleação ricos em Ni em temperaturas ligeiramente acima da curva de temperatura  $A_{C1}$  (ver Figura 3), de modo que o crescimento dessa fase ( $\gamma_{REV}$ ) foi controlado pela difusão do Ni na microestrutura.

A formação da  $\gamma_{REV}$  também foi descrita por Song et al. [79], de modo que foram analisadas as temperaturas de revenimento de 580 e 610 °C no aço CA6NM. Foi observado que com o aumento do tempo nas temperaturas estabelecidas de revenimento o teor de austenita aumenta, e este resultado foi principalmente atribuído à difusão do Ni na microestrutura. Este processo difusional do níquel é relatado como a força motriz para a formação da austenita ( $\alpha' \rightarrow \gamma_{REV}$ ). O enriquecimento pelo Ni e o tamanho ultrafino foram considerados os principais fatores que determinaram a estabilidade da austenita revertida [79].

Em resumo, a formação da  $\gamma_{REV}$  é fortemente benéfica para determinadas propriedades mecânicas dos *AIMM*, como por exemplo, tenacidade ao impacto. Neste contexto, a formação desta fase deve ser sempre otimizada visando aumentar a resistência de peças/componentes em diversas aplicações.

No que diz respeito a formação de precipitados nos *AIMM*, também foi verificado nos estudos realizados por Song et al. [78] e [79] que durante o processo de revenimento ocorre partição do carbono para os carbonetos e do Ni para a austenita revertida. Os carbonetos  $M_{23}C_6$  se precipitam ao longo das ripas de martensita, possibilitando desta maneira na região adjacente um enriquecimento de Ni. Estas regiões ricas em Ni atuam como sítios de nucleação para a  $\gamma_{REV}$ . Neste contexto, foi observado por Zhang et al. [80], utilizando o aço CA6NM, que tempos prolongados na temperatura de revenimento de 620 °C provoca redução da concentração de carbono na austenita revertida, e isto se deve à

formação e crescimento do carboneto do tipo  $M_{23}C_6$ , o que reduz a estabilidade térmica da  $\gamma_{REV}$  formada.

Nos tópicos seguintes serão descritas as principais características dos aços inoxidáveis austeníticos, bem como detalhamento principal para o aço 304, que é o outro aço inoxidável empregado neste estudo.

### 2.1.3 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

O estudo dos aços inoxidáveis austeníticos é fundamentado no sistema ternário Fe-Cr-Ni, de modo que o elemento mais notável na composição química para estabilizar a austenita até temperatura ambiente é o níquel, elemento este adicionado com teores geralmente acima de 8% (em peso). Seus teores de elementos de liga geralmente variam entre 16-25% Cr (em peso), e entre 8-20% Ni (em peso). Estes aços apresentam excelente resistência a corrosão na maioria dos ambientes à que são expostos. Como sua austenita é estável à temperatura ambiente, estes aços não são transformados pelo processo de têmpera. Assim, sua resistência mecânica pode ser significativamente aumentada através do processo de encruamento, de modo que apresentam excelentes propriedades mecânicas de ductilidade e tenacidade. São utilizados em muitas aplicações, incluindo estruturas de apoio e contenção, usos arquitetônicos, utensílios de cozinha e produtos médicos [51]. Estes aços são usualmente comercializados na condição como recozido/solubilizado ou no estado como encruado (trabalhado a frio) [81].

O comportamento de transformação de aços inoxidáveis austeníticos pode ser sucintamente descrito utilizando o diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni (ver Figura 6) contendo 70% Fe (em peso). Por exemplo, para ligas contendo 20Cr-10Ni devido inclinação da linha de solubilidade (linha solvus) da austenita em relação ao campo bifásico ( $\gamma+\delta$ ), a maioria de toda a ferrita se transforma em austenita sob condições de resfriamento em equilíbrio. Caso as condições de resfriamento sejam rápidas, a transformação ferrita→austenita pode ser parcialmente suprimida, e algum teor de ferrita pode permanecer na microestrutura [51]. Outros elementos estabilizadores da austenita são Mn, C, N, Cu e Co [51].

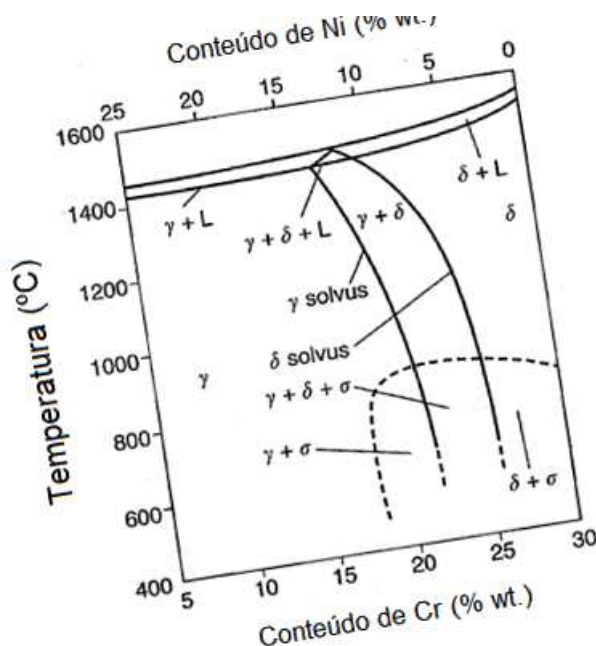


Figura 6. Seção pseudobinária do sistema Fe-Cr-Ni contendo 70% Fe. [Fonte: Adaptado de ref. 51].

Uma variedade de precipitados pode estar presente nos aços inoxidáveis austeníticos, que depende da composição química da liga e do tratamento térmico adotado. Os carbonetos estão presentes em praticamente todos os aços inoxidáveis austeníticos, pelo fato que o Cr é um elemento forte formador de carbonetos, bem como outros elementos de liga como Mo, Nb e Ti. A natureza de formação destes carbonetos, incluindo o efeito de composição e diferentes temperaturas de formação são bastante complexos. Alguns dos possíveis precipitados que podem ser formados na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos são: MC,  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $Ni_3Ti$  e entre outros [51]. Para se evitar a ocorrência de carbonetos de Cr e/ou Mo na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos não-estabilizados (nem ao Ti, nem ao Nb), que é o caso das ligas 304 e 316, as quais são os principais tipos desta classe de aços usados na fabricação de rotores de máquinas hidráulicas, deve-se recorrer à realização de tratamento de solubilização, com adequado controle de temperatura e tempo de austenitização, bem como resfriamento brusco, devidamente realizado normalmente em água. Tal procedimento garante a ausência de carbonetos em tais ligas.

Importante ressaltar que também é possível ocorrer a formação de martensita em alguns tipos de aços da classe dos austeníticos, mas isso ocorre apenas sob condições muito especiais. Martensita foi observada fortemente em ligas encruadas e/ou quando os materiais são resfriados em temperaturas criogênicas, atingindo-se temperaturas abaixo

de suas respectivas temperaturas  $M_F$  [51]. Mais detalhes a respeito da formação da martensita nestes aços serão enfatizados no tópico a seguir referente ao aço 304.

#### 2.1.3.1 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO *ABNT* 304

O estudo do aço 304 baseia-se no sistema 18Cr-8Ni, sendo muito versátil e amplamente utilizado, disponível em uma ampla gama de produtos, formas e acabamentos. Apresenta elevada ductilidade, excelente capacidade de ser conformado (encruado) e significativa resistência a corrosão, de modo que essas características fazem com que o aço 304 seja largamente utilizado em diversas aplicações de engenharia. O baixo teor de carbono proporciona menor ocorrência de precipitação de carbonetos na zona termicamente afetada durante a soldagem, e apresenta menor suscetibilidade à corrosão intergranular [51]. Sua composição química, expressa em variação percentual em peso, é a seguinte: 0,08% C; 2% Mn; 0,045% P; 0,03% S; 1% Si; 18-20% Cr e 8-10,5% Ni.

No que diz respeito ao tratamento térmico dos aços austeníticos convencionais, onde está incluído o aço *ABNT* 304, o recozimento/solubilização é aplicado para possibilitar a formação de uma matriz austenítica à temperatura ambiente. A temperatura de recozimento varia levemente em função da composição química da liga, e considerando o aço 304 a temperatura que pode ser adotada no tratamento varia entre 1010-1120 °C. O meio de resfriamento depende da espessura da peça, mas normalmente é aplicado água para resfriar as peças solubilizadas [81].

O aço *ABNT* 304 é conhecido pela sua metaestabilidade, de modo que a transformação martensítica pode ocorrer sob resfriamento ou deformação plástica [82]. Com relação ao aspecto referente ao resfriamento, a temperatura a ser atingida tem que ser inferior a  $M_S$  do material de análise, e por outro lado, sob a influência de tensões e deformações mecânicas o processo de transformação de fase (austenita→martensita) pode ocorrer em temperaturas acima da  $M_S$  [82].

Foi relatado por Cohen et al. [83] e confirmado por Angel [84] em estudos realizados em aços inoxidáveis austeníticos, nesse caso *ABNT* 302 e 304, que a transformação martensítica, sob deformação plástica, é nucleada a partir de processos cisalhantes com “embriões” deformados, de modo que estes “embriões” são pontos de início do processo de transformação austenita→martensita. Neste contexto, é possível descrever que a transformação cisalhante é caracterizada por cisalhamento homogêneo

do parâmetro de rede da austenita ao longo do plano invariante (plano de hábito) e acompanhado por dilatação. Essa dilatação está relacionada a expansão volumétrica da fase martensita (em torno de 4%), e que foi relatada por [65] (após Thelning [64]). Para a transformação martensítica ocorrer assim como para qualquer reação, duas condições têm que ser satisfeitas: i) A energia livre do sistema deve diminuir durante a transformação, e ii) núcleos devem estar presentes. Foi sugerido por Cohen et al. [83] que discordâncias constituem os núcleos para formação da martensita. Importante característica foi relatado por Angel [84] no que diz respeito a formação da martensita sob esforços e deformações mecânicas, e está relacionado a temperatura  $M_d$ , que é definida como a temperatura na qual 50% de martensita é formada sob ação de uma tensão verdadeira de 0,3. Deste modo, acima de uma certa temperatura  $M_d$  nenhuma quantidade de deformação pode acarretar a transformação (austenita→martensita). A Equação 2 abaixo foi utilizada para estimar a temperatura  $M_d$  [85].

$$M_d (^{\circ}\text{C}) = 413 - 462 \text{ C} - 9,2 \text{ Si} - 8,1 \text{ Mn} - 13,7 \text{ Cr} - 9,5 \text{ Ni} - 18,5 \text{ Mo} \quad (2)$$

Onde:  $M_d$  é a temperatura na qual 50% de martensita é formada sob ação de uma tensão verdadeira de 0,3 e C, Si, Mn, Cr, Ni e Mo são os respectivos teores de elementos de liga expressos em wt. % (em peso).

O processo de transformação de fase (austenita→martensita) sob deformação mecânica também foi descrito por [82] para o aço *ABNT* 304, de modo que a transformação martensítica induzida por deformação ocorre a uma temperatura específica, conhecida como  $M_d$ , acima da temperatura de início de transformação martensítica ( $M_s$ ). Nenhuma quantidade de deformação induzirá a transformação de austenita→martensita se a temperatura exceder  $M_d$ . Os tipos de martensitas induzidas por deformações que podem ser formadas nos aços inoxidáveis austeníticos com menos de 0,08% (em peso) de carbono são  $\alpha'$  e  $\varepsilon$ . Martensita  $\alpha'$  é ferromagnética com estrutura CCC, enquanto que a martensita  $\varepsilon$  é não ferromagnética e constituída de estrutura HCP. A quantidade de martensita  $\alpha'$  e  $\varepsilon$  normalmente aumentam com o aumento da deformação em aços inoxidáveis austeníticos, no entanto, a quantidade de martensita  $\varepsilon$  aumenta até um valor máximo e, em seguida, diminui gradualmente devido a transformação para martensita  $\alpha'$  [82].

No estudo elaborado por Kaoumi e Liu [86] no qual foi investigado a transformação martensítica induzida por deformação no aço *ABNT* 304, foi observado que a fase austenita pode ser transformada em ambas martensitas  $\alpha'$  ou  $\varepsilon$ , e que as bandas da martensita  $\varepsilon$  podem servir como sítios de nucleação da transformação martensítica  $\gamma \rightarrow \alpha'$ . Análises de *MET* demonstraram que nas amostras deformadas a formação da martensita  $\varepsilon$  foi vinculada a sobreposição/empacotamento de falhas de empilhamento, de modo que o processo de transformação ocorreu da seguinte maneira:  $\gamma \rightarrow \text{falha de empilhamento} \rightarrow \varepsilon$ . Quando a martensita  $\varepsilon$  foi formada suas bandas de cisalhamento atuaram como sítios de nucleação da martensita  $\alpha'$  dentro dos grãos da matriz austenítica. E também foi observado que a martensita  $\alpha'$  foi nucleada nos contornos de grãos austeníticos e em seguida crescem para dentro da matriz ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ). Importante parâmetro também descrito neste trabalho [86] foi a energia de falha de empilhamento (*EFE*), a qual é utilizada para determinar quão fácil a falha de empilhamento pode ser formada e, subsequentemente, formação da martensita ( $\alpha'$  e/ou  $\varepsilon$ ). A *EFE* pode ser estimada através da Equação 3 abaixo [87]:

$$EFE \text{ (mJ/m}^2\text{)} = 16,7 + 2,1 \text{ Ni} - 0,9 \text{ Cr} + 26 \text{ C} \quad (3)$$

Onde: *EFE* é a energia associada ao grau de “facilidade” de ocorrer falha de empilhamento no material e Ni, Cr e C são os respectivos teores de elementos de liga expressos em wt. % (em peso).

Energia de falha de empilhamento (*EFE*) é a medida da distância entre um par de discordâncias parciais que apresentam a tendência de formar uma falha de empilhamento local. A *EFE* é caracterizada pela dependência composição-temperatura dos materiais cristalinos, e desempenham um papel importante na deformação plástica dos aços austeníticos metaestáveis, de maneira que são originadas as seguintes mudanças microestruturais: deslizamento, maclas e/ou transformação de fase (austenita  $\rightarrow$  martensita) [88, 89]. Cabe ressaltar que o baixo valor de *EFE* (<20mJ/m<sup>2</sup>) favorece o processo de transformação de fase austenita  $\rightarrow$  martensita ( $\alpha'$  e/ou  $\varepsilon$ ) [90]. Para propósito de comparação, o mecanismo associado a maclas de deformação é reportado para ocorrer em *EFE* entre 18-45 mJ/m<sup>2</sup> [91] (após Allain et al. [91]), e a falha de empilhamento ocorre mais facilmente quando a *EFE* é menor.



Foi relatado por Gutierrez-Urrutia e Raabe [92] que a deformação dos aços ocorre através da combinação de movimentação de discordâncias e mecanismos de deformação “*secundários*” tais como: formação de martensita ( $\alpha'$  e/ou  $\varepsilon$ ) e/ou maclas mecânicas. A ativação destes mecanismos “*secundários*” é controlada em parte pela temperatura e composição química, e que são relacionados com a energia de falha de empilhamento do material. Com a diminuição da *EFE* os mecanismos de plasticidade mudam de (i) movimentação de discordâncias para (ii) movimentação de discordâncias e maclas mecânicas, e por fim para (iii) movimentação de discordâncias e transformação martensítica [93-98]. Apesar destas referências [93-98] não serem relacionadas diretamente ao aço 304, a compreensão de como a *EFE* influencia os mecanismos de deformação plástica pode ser estendida para todos os aços, corroborando para descrever o comportamento do processo de transformação de fase (austenita→martensita) sob esforços de deformação. Importante trabalho foi elaborado por Schramm e Reed [99] no que diz respeito a *EFE*, no qual foi mencionado que para o aço 304 esse valor de energia foi de  $\sim 18$  mJ/m<sup>2</sup>, que possibilita tanto a deformação por maclas e/ou transformação martensítica sob esforços mecânicos. Esse baixo valor de *EFE* influencia diretamente a propensão da rede cristalina “tensionada” de sofrer cisalhamento e, desta maneira, proporcionar a formação da martensita induzida por deformação [99].

Diversos autores têm reportado em seus estudos a transformação martensítica induzida por deformação no aço 304, de modo a determinar os mecanismos de deformação associados ao processo austenita→martensita bem como sua influência na resistência do material [100-109]. Os mecanismos de deformação relacionados ao processo de transformação de fase foram: interseções de bandas de cisalhamento, sobreposição de falhas de empilhamento, bandas de cisalhamento isoladas, pontos triplos de limites de grãos, maclas de deformação, interação de discordâncias e demais locais na estrutura cristalina onde a energia de interação possa ser favorável para vencer a barreira energética de interface entre as fases (austenita→martensita), possibilitando desta maneira a nucleação e crescimento da martensita sob esforços mecânicos [100-109].

Importante trabalho neste contexto de transformação de fase (austenita→martensita) induzido por deformação foi realizado por Sapezanskaia et al. [110]. Apesar do trabalho não ter sido elaborado com o aço 304, o material empregado na análise foi um aço inoxidável austenítico (*AISI* 301LN) que apresenta a mesma característica de metaestabilidade do 304. Como ambos os aços inoxidáveis austeníticos são passíveis de sofrer transformação martensítica, o entendimento de como a martensita

foi formada no estudo de [110] pode ser extrapolada para o aço 304, e até mesmo para outros aços em que a fase austenita pode ser transformada sob esforços de deformação. Deste modo, foi demonstrado por [110] que o crescimento da fração de martensita ocorre às custas da zona plástica da austenita, sendo que a presença e interação de discordâncias (relacionada a falha de empilhamento) reduz a barreira de nucleação para ocorrer a transformação martensítica.

Nos tópicos seguintes são descritos o processo de desgaste erosivo por cavitação; o efeito dos esforços de cavitação nos eventos metalúrgicos que podem ocorrer na microestrutura dos aços, bem como, especificamente no processo de transformação de fase (austenita→martensita) induzida por deformação; o modo pelo qual a martensita formada atua como mecanismo de aumento de resistência em aços austeníticos e martensíticos; e, por fim, o ensaio de erosão por cavitação detalhado de acordo com a norma *ASTM G32-10* [54].

## 2.2 DESGASTE EROSIVO POR CAVITAÇÃO

O processo físico de cavitação consiste no fenômeno de vaporização de um líquido devido redução de pressão local durante velocidade elevada de escoamento do fluido a uma temperatura constante. Ao atingir um valor de pressão crítica, é possível ocorrer à nucleação e crescimento de bolhas ou cavidades (formação de cavidades dentro de uma massa líquida). Essas bolhas que são carregadas durante escoamento do fluido quando atingem regiões de maior pressão se tornam instáveis e colapsam violentamente. A pressão gerada na superfície do componente pela implosão das bolhas pode ocasionar deformação localizada e/ou remoção de material da superfície [111].

De acordo com a norma *ASTM G32-10* [54] considera-se a formação do processo de cavitação geralmente a partir de locais dentro do líquido onde a pressão hidrostática é menor, produzida pela movimentação do líquido (cavitação por escoamento) ou devido a uma barreira sólida (cavitação por vibração). No caso da cavitação por escoamento, tem-se um decréscimo da pressão local induzida por variações na velocidade de escoamento do líquido. A cavitação por vibração é causada por flutuações de pressão dentro do líquido, induzidas por vibração ou superfície sólida imersa no líquido.

Cavitação pode ocorrer em quase todos os sistemas hidrodinâmicos e turbomáquinas, como bombas, hélices marítimas, turbinas hidráulicas e hidrofólios. Este processo causa efeitos indesejáveis como modificação nas propriedades hidrodinâmicas

de vazão e redução no desempenho de sistemas; geração de vibração e ruído, e erosão e danos aos materiais. A erosão é alcançada por emissão no sólido de pulsos de tensão, que surgem a partir da implosão das bolhas de cavitação e que geram elevadas ondas de pressão ou devido a formação de microjatos de água de elevada velocidade. Ambos possíveis mecanismos de erosão são originados a partir do colapso (implosão) das bolhas [6].

O processo de colapso das bolhas, juntamente com as evidências experimentais de um orifício formado em uma superfície de metal por colapso de bolhas são mostradas na Figura 7 [50].

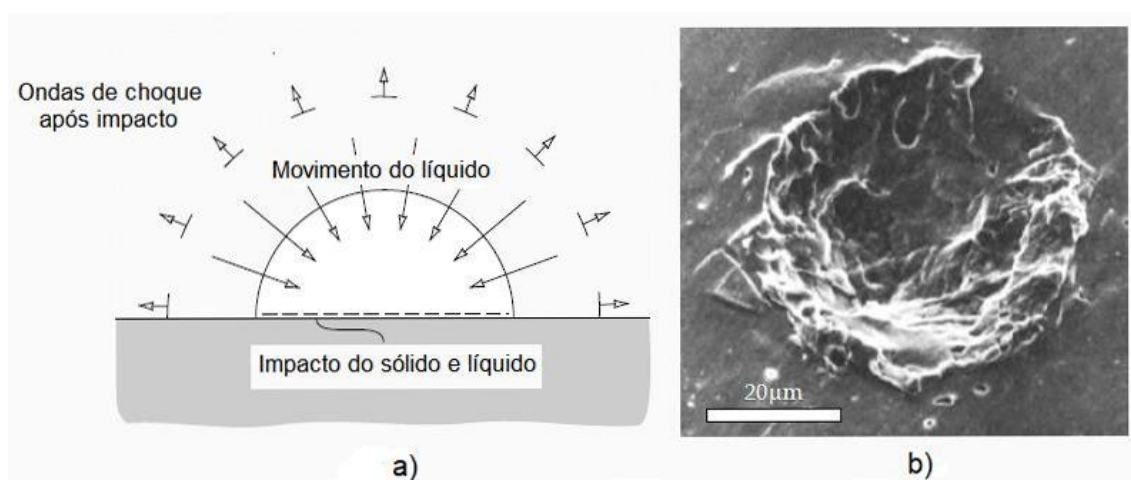


Figura 7. Mecanismo de desgaste por cavitação, a) Mecanismo de colapso das bolhas, e b) Evidência experimental dos danos por cavitação de uma superfície metálica (índio).  
[Fonte: Adaptado de ref. 50].

As colisões entre líquido e sólido geram grandes tensões que podem danificar a superfície sólida. Pressões transitórias entre 1-1,5 GPa são possíveis, e são suficientemente elevadas para induzir a deformação e subsequente erosão de ligas industriais [6, 50]. Essas elevadas ondas de pressão são de curta duração (aproximadamente 1 ns – 1 µs) e atingem áreas pequenas (aproximadamente poucos  $\mu\text{m}^2$ ) [6, 10, 45, 52]. Devido ação local dos microjatos, como uma primeira aproximação, é possível utilizar uma simplificação do modelo de tensões de contato Hertziano para estimar a distribuição de tensão sob os microjatos e, desta forma, aperfeiçoar o entendimento a respeito da dependência gerada entre tensões-profundidade do material solicitado sob esforços de cavitação.

Para prevenir ou reduzir os danos de cavitação duas medidas podem ser adotadas, a primeira baseada na otimização do design dos perfis hidrodinâmicos que também deve atender aos requisitos de eficiência, e o segundo relacionado a utilização de materiais mais resistentes à erosão por cavitação [6]. Este trabalho está direcionado ao segundo tópico, mais especificamente no entendimento de como o processo de transformação de fase (austenita→martensita) atua como mecanismo de aumento de resistência quando o material é exposto aos esforços de cavitação.

A erosão do material sob esforços de cavitação está relacionada à concentração de energia mecânica em áreas muito pequenas das “paredes” expostas à cavitação, após o colapso das estruturas de vapor. Essa concentração de energia resulta em altos níveis de tensões na superfície (parede) que podem exceder a resistência do material, como sua resistência ao escoamento, resistência máxima ou limite de fadiga. A resposta do material a um “microbombardeio” por uma miríade de estruturas de vapor sob colapso está diretamente relacionada à mecânica do contínuo, física do estado sólido e metalurgia, fatores estes que são pontos-chave na erosão por cavitação [50]. Aqui neste estudo serão enfatizados apenas os aspectos metalúrgicos dos aços inoxidáveis CA6NM e 304 no que diz respeito a resistência à erosão por cavitação.

No tópico a seguir será dada devida ênfase aos aspectos metalúrgicos que envolvem os aços quando submetidos a esforços de cavitação.

### 2.2.1 ASPECTOS METALÚRGICOS DA CAVITAÇÃO EM AÇOS

Diversos autores têm relatado diferentes propriedades mecânicas e mecanismos de aumento de resistência com a capacidade de obter maior resistência a erosão por cavitação [4-6, 8, 13-15, 17, 20, 21, 24, 40], tais como: dureza, resiliência, limite de resistência (de escoamento e de tração máxima), encruamento, refino de grão e transformação de fase (austenita→martensita), demonstrando a dificuldade em se definir um determinado material para ser submetido a esforços de cavitação. Essa dificuldade de compreender a relação entre propriedade mecânica e/ou mecanismo de aumento de resistência mecânica com a resistência à erosão por cavitação age como força motriz para que mais trabalhos sejam realizados, de modo a contribuir na análise a respeito do comportamento dos materiais sob esforços de cavitação.

Interessante salientar que também foi afirmado por [8] que o comportamento à erosão por cavitação é fortemente relacionado a resistência à fadiga do material. Neste

contexto, foi observado por [112] que a taxa de erosão por cavitação e o período de incubação de aços inoxidáveis austeníticos são correlacionados com o coeficiente de resistência à fadiga de alto ciclo destes materiais.

Dentre as propriedades mecânicas dos metais, aquela que foi melhor relacionada com a resistência à erosão por cavitação foi a dureza, principalmente no que diz respeito aos aços inoxidáveis. No trabalho elaborado por Hattori e Ishikura [17] foi mostrado que a resistência à erosão por cavitação (*REC*) para diferentes aços inoxidáveis pode ser estimado com segurança (coeficiente de correlação de 0,98) a partir da dureza do material através da Equação 4 abaixo:

$$REC = 2,6E - 07 \times (HV \times F_{mat})^{2,4} \quad (4)$$

Onde: *HV* é a dureza Vickers e  $F_{mat}$  é o fator do material (este fator do material é obtido a partir da razão entre dureza da superfície erodida após teste de cavitação e dureza da superfície original. O valor obtido de *REC* é expressado em ‘h  $\mu\text{m}^{-1}$ ’, sendo definido como valor recíproco da taxa média da máxima profundidade de erosão.

Ainda relacionado à dureza, também foi relatado por [5] que para os aços inoxidáveis martensíticos no estado como temperado e revenido a resistência à erosão por cavitação está diretamente relacionada à dureza do material.

Além disso, no contexto do estudo da resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis, o mecanismo de refino de grão tem sido mencionado por alguns autores [15, 40]. Para Bregliozzi et al. [15] o refino de grão em aços inoxidáveis austeníticos, 304 e de elevado conteúdo de nitrogênio, possibilitou melhora das propriedades mecânicas dos aços analisados. O aumento de resistência ao escoamento, resistência máxima e dureza dos materiais proporcionaram maior resistência à erosão por cavitação (*REC*). Como mecanismo de aumento de resistência, o refino de grão possibilitou aumento da área de contorno entre grãos e, desta forma, impediu o movimento de discordâncias, e assim proporcionou aumento de *REC*. Ainda relacionado ao refino de grão, foi observado por Kishor et al. [40], que o período de incubação do aço 13Cr-4Ni (equivalente ao aço CA6NM) foi aumentado através da utilização do tratamento termomecânico. Este tratamento possibilitou o refinamento da microestrutura, mecanismo este que atua de forma direta no aumento de dureza do material, proporcionando desta maneira um aumento de *REC* do material [40].

Importante que no âmbito dos estudos de aços submetidos a esforços de cavitação o mecanismo de aumento de resistência por transformação de fase induzida por deformação (austenita→martensita) tem demonstrado relação direta com o aumento do tempo de vida útil do material sob desgaste erosivo [5, 13, 14, 20, 21, 24]. Estes trabalhos foram utilizados como base principal para a elaboração desta pesquisa e, portanto, serão detalhados no tópico a seguir.

Cabe ressaltar que o trabalho elaborado por Zhang et al. [113], após Santos<sup>b</sup> et al. [53], confirma a relação existente entre transformação de fase (austenita→martensita)-resistência à erosão por cavitação e, portanto, também será descrito com mais detalhes no tópico a seguir.

#### 2.2.1.1 TRANSFORMAÇÃO DE FASE (AUSTENITA→MARTENSITA) EM AÇOS AUSTENÍTICOS E MARTENSÍTICOS SOB ESFORÇOS DE CAVITAÇÃO

Um dos trabalhos mais importantes no contexto de transformação martensítica induzida por deformação sob esforços de cavitação foi elaborado por Heathcock et al. [5]. Foi relatado que o aço *ABNT* 304 apresenta maior resistência à erosão do que o esperado para o seu valor de dureza, e esta anomalia de maior resistência do aço foi atribuído as características de deformação e diretamente relacionadas a transformação de fase ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ). Esta afirmação foi baseada no fato que o aço *ABNT* 304 apresenta  $M_s$  e  $M_d$  de -69,1 e +22,8 °C, que são muito maiores do que os valores referentes ao aço *ABNT* 316, neste caso -174,8 e -21,05 °C (após Pickering, 1978 [5]), respectivamente. Segundo os autores [5], as características de deformação explicam porque o 304 é mais resistente à erosão do que o 316, embora ambos os aços tenham propriedades mecânicas muito semelhantes. Os autores também mostraram que os padrões de *DRX* obtidos antes e depois do processo de cavitação, de modo que pouca transformação de fase foi observada no aço 316 enquanto considerável transformação ocorreu no 304 [5]. A martensita é nucleada em pontos de interseção de falhas de empilhamento e, eventualmente, em áreas altamente deformadas, de modo que ocorre o desenvolvimento de uma estrutura complexa compreendendo falhas de empilhamento, maclas e martensitas intercaladas. Apesar de não mostrar detalhes adicionais da evolução do processo de transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$  do aço 304, estes resultados descritos também foram comparados aos obtidos muito antes por Bogachev e Mints (1966). Finalmente, resultados obtidos de *MET*, que foram retiradas de regiões logo abaixo da superfície erodida do aço 304 revelaram evidências da transformação martensítica induzida por deformação [5].

Wang e Zhu [13, 14] mostraram que o papel da transformação de fase na resistência à erosão por cavitação de diferentes ligas austeníticas testadas, Fe-Cr-Ni-Mn, está associado a elasticidade da superfície local ( $He$ ), capacidade de encruamento e absorção de energia através do processo de formação da martensita. Também foi descrito nestes trabalhos [13, 14] que para as ligas austeníticas testadas determinadas propriedades mecânicas tais como resistência e dureza, não se correlacionaram com a resistência a erosão por cavitação e, por outro lado, a energia de absorção do processo de transformação de fase (austenita→martensita) foi benéfica para aumentar a resistência. É importante ter em mente que a formação da martensita nos aços inoxidáveis austeníticos resulta no aumento da capacidade de encruamento, processo este que possibilita aumento do nível de resistência máxima e manutenção da uniformidade da elongação do material [5]. Essas características proporcionadas pela formação da martensita resultam num aumento da tenacidade do material, que é também uma propriedade importante na resistência à erosão por cavitação.

Park et al. [20] estudaram o efeito da transformação martensítica induzida por deformação na resistência à erosão por cavitação e o tempo de incubação de ligas de aço austeníticas com composição Fe-10Cr-10Ni-xC ( $x = 0,3-0,6$  wt. %). Resultados indicaram que com o aumento do conteúdo de carbono a perda de massa das ligas também cresceu, enquanto que o período de incubação e fração de martensita formada diminuíram. Em adição, o tempo requerido para alcançar o ponto de saturação para as ligas estudadas coincidiu com o período de incubação, diminuindo de 8 para 2 horas, e a fração de martensita também diminuiu de 6,5 para 2,3 %, de modo que o teor de carbono da liga variou de 0,3 para 0,6 wt%, respectivamente. Estes resultados foram vinculados a *EFE*, tendo como base a afirmação realizada por [110], no qual foi mencionado que para os aços inoxidáveis austeníticos a *EFE* diminuiu com a redução do conteúdo de carbono. Neste contexto, para a liga contendo 0,3 wt. % de carbono a *EFE* foi menor, possibilitando assim maior quantidade de transformação martensítica. É importante enfatizar que a transformação martensítica induzida por deformação afeta a resistência à erosão por cavitação não apenas no período de incubação, mas também durante todo o período de teste, de modo que a perda de martensita e a nova transformação de fase ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ) nas camadas subjacentes são consideradas um processo contínuo [20].

Em outro trabalho, Park et al. [21] investigaram os mecanismos de danos de erosão por cavitação para duas ligas com processo de transformação de fase ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ), Fe-16Cr-0,5C-3Mn e Fe-16Cr-0,5C-3Ni. Um dos resultados mais significativos deste

trabalho foi determinar que a energia de falha de empilhamento obtida para as ligas contendo Mn foi suficientemente baixa para permitir a referida transformação de fase, enquanto que a *EFE* para as ligas estudadas contendo Ni foi alta para permitir a formação da martensita e, desta forma, a presença da  $\alpha'$  foi apenas observada nas ligas contendo Mn. Cabe ressaltar, que para as ligas contendo capacidade de transformação de fase a energia do colapso das cavidades é absorvida pela formação da martensita, de modo que ocorre obstrução da propagação de trincas dos contornos de grãos para dentro dos grãos, possibilitando desta maneira maior resistência à erosão por cavitação do material no interior dos grãos devido a fase  $\alpha'$ , e os danos se concentram principalmente nos contornos de grãos. Por outro lado, quando não ocorre transformação martensítica o desgaste erosivo ocorre dentro dos grãos através de bandas de cisalhamento e nos contornos de grãos de maneira simultânea [21].

Yun et al. [24] estudaram o efeito da transformação martensítica ( $\epsilon$  e  $\alpha'$ ) na resistência à erosão por cavitação de ligas austeníticas Fe-Cr-C-Mn como função da concentração de Mn. Foi observado que a *EFE* diminui com o aumento do conteúdo de Mn, e a fração volumétrica de martensita ( $\alpha'$ ) transformada diminui e, por outro lado, a fração de martensita ( $\epsilon$ ) aumenta. Para as ligas que apresentaram apenas a formação da martensita  $\alpha'$  ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ) os danos ocorreram principalmente nos contornos de grãos, de modo que no interior dos grãos o processo erosivo não foi observado, e assim a tensão localizada dentro dos grãos foi prevenida pela formação da martensita  $\alpha'$ . Por outro lado, para as ligas que apresentaram a transformação ( $\gamma \rightarrow \epsilon + \alpha'$ ) os danos causados pela cavitação também ocorreram ao longo dos contornos de grãos, no entanto, a resistência foi melhor quando comparada as ligas com a transformação ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ), resultado este que foi vinculado a formação da martensita  $\epsilon$  nas vizinhanças dos contornos de grãos, evitando desta forma a propagação dos danos dos contornos de grãos para o interior dos grãos. Para finalizar, foi relatado que quando a martensita  $\epsilon$  se formou na vizinhança dos contornos de grãos e a martensita  $\alpha'$  dentro dos grãos, a resistência à erosão por cavitação foi melhorada significativamente.

Por fim, no estudo elaborado por Zhang et al. [113], analisando o aço 304, foi mencionado que a martensita induzida por deformação desempenhou distintos papéis nos diferentes estágios do processo de cavitação. Para o *PI* e demais períodos do processo de cavitação, a formação da martensita foi benéfica para a resistência à erosão por cavitação do aço 304, o que foi relacionado à dissipação de energia de impacto através da transformação martensítica e do efeito de maior resistência da martensita. No entanto,



quando o material atingiu o período de estabilidade, que é definido como a taxa de perda de massa cumulativa ao longo do tempo de ensaio, a resistência à erosão por cavitação foi diminuída em virtude de severos danos na superfície e forte redução da habilidade de deformação plástica.

Neste contexto, para finalizar, é importante enfatizar a relação entre transformação de fase (austenita→martensita) e energia de falha de empilhamento. De acordo com Perdahcloglu et al. [114] a transformação de fase (austenita→martensita) ocorre quando a barreira de energia crítica é alcançada, de modo que essa energia é relacionada a *EFE*. Essa relação entre transformação martensítica e *EFE* ficou mais evidente após leitura do trabalho realizado por Heathcock et al. [5], no qual foi relatado que o aço 304 apresentou maior resistência à erosão por cavitação do que o aço 316, apesar de ambos os aços apresentarem propriedades mecânicas muito similares. A diferença de resistência foi vinculada a maior capacidade de transformação (austenita→martensita) do aço 304, e que foi relacionado a  $M_S$  e  $M_d$  dos aços analisados. No entanto, se for aplicado a Equação 3 [82] empregada neste estudo, é possível obter o valor da *EFE* para o aço 304 e 316 estudados pela ref. [5], resultados estes de 20 e 24,4 mJ/m<sup>2</sup>, respectivamente. Desta forma, é possível concluir que a menor *EFE* do aço 304 favoreceu o processo de transformação de fase (austenita→martensita) sob esforços de cavitação.

No próximo tópico, finalmente, procura-se abordar como é realizado e analisado o ensaio de erosão por cavitação através do emprego da norma *ASTM G32-10* [54], de modo a detalhar, por exemplo, o período de incubação (*PI*) do material, termo este que já foi empregado na fundamentação teórica desta tese, porém, ainda não teve descrita a sua definição, a qual será usada no presente trabalho de pesquisa.

## 2.2.2 ENSAIO DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO

O ensaio de amostras cavitadas a partir do uso de aparato vibratório ultrassônico é fundamentado na norma *ASTM G32-10* [54]. Essa norma emprega o dispositivo vibratório ultrassônico, que consiste de um gerador ultrassônico de vibração que produz oscilações axiais no líquido, de tal forma que o material é submetido à vibração em alta frequência quando imerso em água, mantendo constante a temperatura durante a operação do teste. Essa oscilação forma regiões de baixa e alta pressão na superfície da amostra a ser cavitada, proporcionando o surgimento das bolhas com posterior implosão delas. Com o objetivo de determinar a perda de massa do material, o ensaio deve ser interrompido

periodicamente para realizar medições de massa da amostra, para obtenção de uma curva de perda de massa cumulativa em função do tempo de ensaio.

O ensaio de cavitação apresenta os seguintes estágios/períodos de desenvolvimento de perda de massa com o tempo, de acordo com a norma *ASTM G32-10* [54]:

- Taxa de erosão máxima (*MER-maximum erosion rate*), inclinação da reta que melhor aproxima a parte mais íngreme da curva sobre o gráfico de erosão cumulativa por tempo – tangente de B na Figura 8;
- Período de incubação nominal (*PIN*), interseção da linha de taxa de erosão máxima com o eixo horizontal do tempo. A taxa de erosão é zero ou negligenciável quando comparado aos estágios posteriores. Representado por A na Figura 8. Este *PIN* não é realmente o período de incubação (*PI*), que encontra-se definido logo depois da apresentação da Figura 8;
- Taxa de erosão terminal, se o ensaio durar tempo suficiente para chegar neste estágio. Inclinação da reta que melhor se adapta à parte terminal da curva. Tangente de C na Figura 8;
- Outros parâmetros podem ser escolhidos, porém, a metodologia aplicada deve ser bem definida.

Na Figura 8 é representado os estágios/períodos sucessivos de acontecimentos que acarretam perda de massa com o tempo de exposição do material sobre a ação de esforços de cavitação.

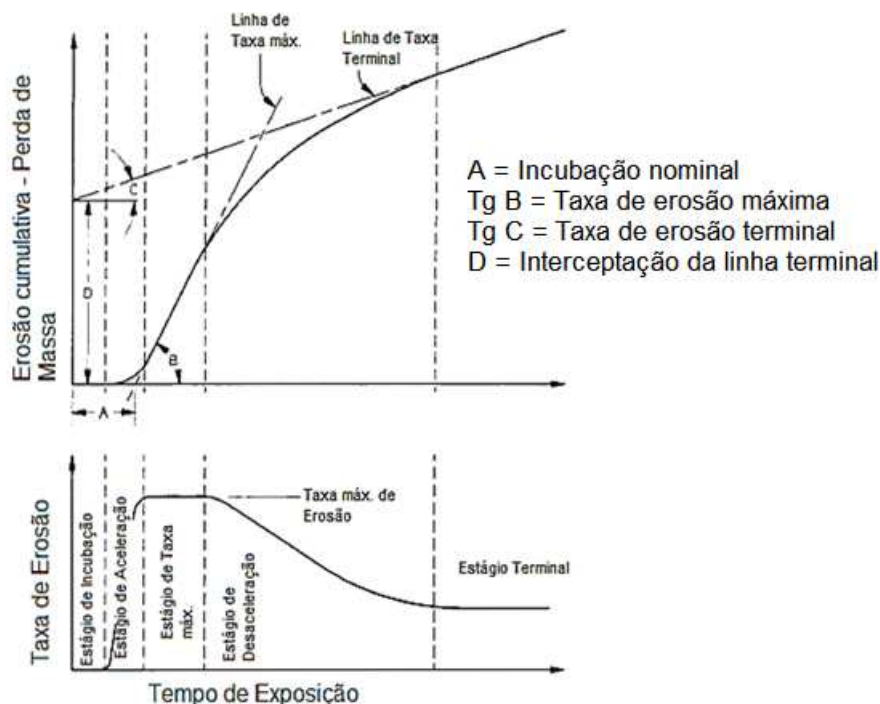


Figura 8. Parâmetros que representam a curva de erosão por tempo proveniente do processo de cavitação. [Fonte: Adaptado de ref. 54].

Cada estágio/período da curva é definido da seguinte maneira [54]:

(1) Incubação: representa o período de tempo no qual o material não apresenta perda de massa significativa. A energia de impacto causada pelo colapso das bolhas durante escoamento do líquido é dissipada pela deformação elástica e/ou plástica dependendo da microestrutura do material cavitado. Este estágio antecede o período de aceleração;

(2) Aceleração: representa que o limite de resistência do material é atingido, de tal forma que a continuidade da deformação plástica provoca desprendimento de material e propagação de trincas nas proximidades da superfície. Interessante ressaltar que neste período a taxa de desgaste aumenta até um valor máximo;

(3) Taxa de erosão máxima (desgaste), que já foi definido anteriormente, equivale ao regime estacionário (ver Figura 8), na qual a taxa de desgaste permanece constante no valor máximo.

Os demais estágios, desaceleração e terminal, já não fornecem informações relevantes no que diz respeito a resistência do material, pelo fato que a superfície de análise já está severamente deteriorada.

Agora para dar continuidade a tese será apresentado o procedimento experimental adotado durante a elaboração da pesquisa, etapa essa que foi muito importante para a coleta e análise dos dados obtidos.

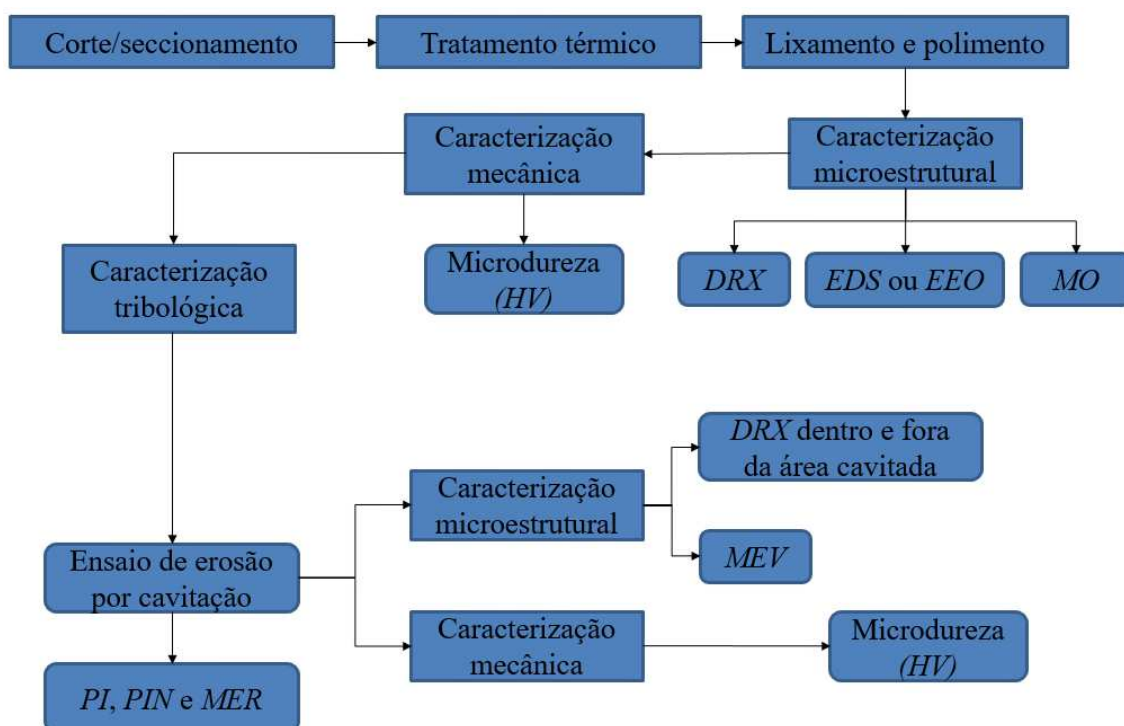
### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No planejamento inicial deste trabalho, estava previsto ser estudado três tipos de aços inoxidáveis martensíticos distintos, a saber, o CA6NM (com “*austenita revertida*” em sua constituição após adequado revenimento), o aço 420 (sem austenita retida nem tampouco austenita revertida em sua constituição mesmo após seu revenimento) e, por fim, o 440C (com “*austenita retida*” tanto após têmpera quanto têmpera e revenimento adequado a temperatura de 220 °C). Todos estes aços, ou têm sido largamente usados na fabricação de componentes de máquinas hidráulicas (como é o caso do CA6NM para rotores de turbinas e do 420, este último o clássico martensítico 13% Cr, o qual é muito usado na fabricação de pequenas hélices de navios [115]), ou apresentam potencial interesse para aplicações sujeitas à cavitação, pela sua grande dureza após têmpera e revenido (como é o caso do 440C).

Adicionalmente, para a temperatura de austenitização do tratamento de têmpera, aqui adotada, a qual foi de 1000 °C e 1050 °C, conforme será visto à frente, dependendo do aço aqui estudado, o CA6NM não apresentou qualquer fração de carbonetos de liga em sua microestrutura final obtida, conforme já esperado, porém, tanto as amostras de aços 420, quanto 440C, apresentaram significativas frações de carbonetos primários (remanescentes na microestrutura, mesmo após seu reaquecimento para sua têmpera). Assim, devido a ocorrência destes carbonetos primários na microestrutura das amostras dos aços 420 e 440C, estes aços não tiveram seguimento experimental detalhado na presente tese, justamente pelo fato deles apresentarem uma terceira fase distinta das demais fases de interesse para a realização do presente trabalho, que são a martensita e a austenita, tão somente. Deve-se estar claro que as interfaces entre carbonetos e a matriz martensítica e/ou austenítica do aço atuam como pontos preferenciais para perda de massa (arrancamento de material) no ensaio de cavitação, variável esta adicional, porém, não desejada no presente estudo. Portanto, no que tange ao estudo dos aços inoxidáveis martensíticos, ênfase total foi dada somente ao aço CA6NM, o qual passou a ser exclusivamente estudado e detalhado na sequência deste trabalho. Com relação aos aços 420 e 440C, apenas alguns resultados dos primeiros ensaios de caracterização microestrutural, mecânica e de cavitação são apresentados na forma de anexos (conforme Anexos III e IV, respectivamente), tendo ficado estes, apenas como sugestões para trabalhos futuros.

Por outro lado, dentre os possíveis aços inoxidáveis austeníticos, todo o planejamento inicial foi voltado aos aços 304 e 316, os quais são representantes clássicos para uso na fabricação de componentes de máquinas sujeitos ao fenômeno de cavitação (sendo o 316, inclusive, muito utilizado também para a fabricação de hélices de navios [115]). Porém, no contexto do presente trabalho, entre os tipos 304 e 316, escolheu-se estudar de forma aprofundada a liga 304 (com microestrutura constituída totalmente de “*austenita estável*” após adequada solubilização), dada à sua peculiaridade de apresentar elevada capacidade de se transformar em martensita por meio da imposição de elevadas taxas de deformação plástica, as quais resultam na sua transformação induzida por deformação, tal qual as que podem ocorrer em superfícies expostas e submetidas a esforços de cavitação, o que não é o caso do aço 316, conforme já visto, daí este último não ter sido considerado no presente trabalho.

Antes de detalhar passo a passo cada etapa do procedimento experimental que foi adotado, será apresentado a seguir um fluxograma, Figura 9, com o objetivo de facilitar a compreensão e visualização do esquema empregado para a obtenção dos dados de pesquisa. Cabe ressaltar que este fluxograma foi adotado para ambos os aços aqui estudados, CA6NM e 304.



Obs: EDS - Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia; EEO – Espectrometria de emissão ótica e MO – Microscopia ótica.

Figura 9. Fluxograma das etapas adotadas no trabalho de pesquisa. [Fonte: Autor, 2021].

Agora, a seguir, cada etapa citada no fluxograma será minuciosamente explicada tanto para o aço CA6NM quanto para o aço 304, respectivamente.

### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1.1 AMOSTRAS DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO ASTM A743 CA6NM

O aço CA6NM utilizado neste trabalho foi obtido à partir do processo de fundição, e sua aplicação na indústria foi como pá de turbina do tipo Francis (Francis Runner Crow). O “blank” obtido da pá de turbina foi inicialmente seccionado em 10 “fatias” menores com o auxílio de uma serra-fita (marca Franho, modelo FM-18, equipamento localizado no Laboratório de Usinagem da UFPR) e, posteriormente, foram seccionadas por eletro-erosão a fio, nas dimensões de 30 x 18 x 10 mm<sup>3</sup>. Nesta técnica de usinagem aplicada o metal é removido através de uma série rápida de repetitivas descargas elétricas, sendo conhecido como *wire electrical discharge machine (WEDM)*, a qual foi realizada na empresa Metalus.

A análise de composição química do aço CA6NM foi obtida através da técnica de espectrometria de emissão ótica, e foi realizada conforme a norma IT 20 – Ensaio de

Espectrometria BAIRD – Rev 04 – Padrões BS88E/BS89E, sob temperatura de 21,1 °C e umidade de 49%, técnica utilizada na empresa Spectroscan. O conteúdo determinado em wt. % (em peso) foi: 0,025% C; 0,91% Mn; 0,508% Si; 12,51% Cr; 3,9% Ni; 0,459% Mo; 0,024% P; 0,02% S e Fe em balanço.

Todos os tratamentos térmicos empregados neste trabalho foram efetuados num forno a vácuo, da marca EDG e modelo 10P-S, localizado no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) da UFPR. A Figura 10 apresenta o esquema ilustrativo do forno empregado.

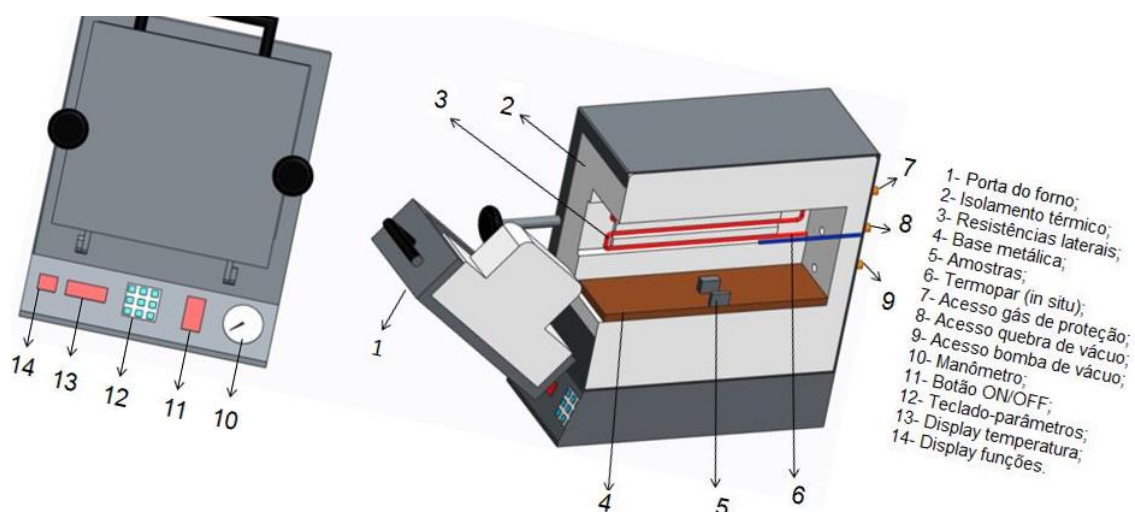


Figura 10. Esquema do forno utilizado nos diferentes tratamentos térmicos realizados.  
 [Fonte: Autor, 2021].

As amostras foram austenitizadas a 1000 °C, com patamar de 0,5 h e, posterior, resfriamento ao ar. A taxa média de resfriamento da temperatura de austenitização até  $M_s$  (225 °C, conforme estimado à frente) foi de 1,1 °C.s<sup>-1</sup>. Nesta etapa de tratamento, as amostras apresentaram microestrutura martensítica, e foram denominadas "como temperadas". Após tratamento térmico de têmpera, parte das amostras foram submetidas ao revenimento, a 620 °C por 10 h. Esses parâmetros de revenimento foram selecionados à partir de resultados não publicados de um estudo sobre a temperatura de revenimento e influência do tempo, visando formar maior quantidade de fração volumétrica de austenita revertida ( $\gamma_{REV}$ ) na microestrutura das amostras de aço CA6NM, concordando com o que foi previamente previsto nas referências [62, 70, 72, 116, 117]. Atenção especial foi dada para determinar possível presença de  $\delta$ -Fe, mas nenhuma  $\delta$  (ferrita delta) foi observada nas amostras estudadas. Assim, as amostras de aço submetidas ao processo de



endurecimento e, posteriormente, do revenido apresentaram microestrutura de austenita revertida dispersa numa matriz martensítica, e daqui em diante são denominadas "como revenidas".

Após efetuado os tratamentos térmicos, as amostras foram preparadas para análise metalográfica com lixas de SiC (carboneto de silício) com granulometria entre 120-1200, seguido por polimento utilizando suspensão abrasiva de 1  $\mu\text{m}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina). A microestrutura foi revelada utilizando reagente Vilella (1 g de ácido pícrico + 5 ml de ácido clorídrico + 100 ml de álcool absoluto), tendo sido caracterizada por microscopia ótica usando um microscópio da marca Olympus e modelo BX51M, equipamento este do *LaMaTS/UFPR* (Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais).

A configuração Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) para análise por *DRX*, intervalo de 30-120°, com velocidade de varredura de 0,15°  $\text{min}^{-1}$  e passo de 0,02° foi aplicada para determinar as fases presentes nas superfícies estudadas. O difratômetro utilizado nas análises foi o Shimadzu XRD7000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), equipamento instalado no Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação da (*LORXI/UFPR*). Padrões de *DRX* foram analisados para estimar a fração volumétrica de  $\gamma_{REV}$  nas amostras "como revenidas". Como estamos interessados em analisar a evolução da fração de  $\gamma_{REV}$  e as quantidades relativas em diferentes condições de teste, uma mesma amostra e sempre na mesma orientação, foi submetida a um método de análise semiquantitativo descrito por Tanaka e Choi [118], utilizando a intensidade integrada referente a ambos os principais picos de difração da austenita ( $\gamma$ ) e martensita ( $\alpha'$ ), picos estes respectivos a intensidade de 100%. É importante mencionar que a validade deste método é restrita para amostras que não apresentam texturização, o que é esperado para todos os aços aqui analisados. As Equações (5) e (6) foram aplicadas, como segue:

$$V\gamma + V\alpha' = 1 \quad (5)$$

$$V\gamma = (1,4 I_\gamma / [I\alpha' + 1,4 I_\gamma]) \quad (6)$$

Onde:  $V\gamma$  é a fração volumétrica da fase  $\gamma$ ,  $V\alpha'$  é a fração volumétrica da fase  $\alpha'$ ,  $I_\gamma$  é a intensidade integrada do pico de difração da fase  $\gamma$  (111), e  $I\alpha'$  é a intensidade integrada do pico de difração da fase  $\alpha'$  (110). Os valores de intensidade integrada foram obtidos pelos seguintes procedimentos a partir dos dados brutos de difração: i) a intensidade dos padrões de *DRX* foram normalizados no intervalo de 0-1; ii) intensidade integrada dos picos de difração foram estimados a partir da integração numérica, no intervalo dos

ângulos  $2\theta$  entre  $43-44^\circ$  para o pico (111), e  $44-46^\circ$  para o pico (110), e, finalmente, iii) os valores de intensidade integrados obtidos foram inseridos na Equação (6).

Importante também salientar que o valor constante de 1,4 apresentado na Equação (6) foi determinado de acordo com volume da célula unitária, fator estrutural, fator de multiplicidade, fator de polarização de Lorentz e fator de temperatura [118]. Os valores destes fatores foram apresentados por Cullity e Stock [119].

A dureza das amostras foi determinada com um indentador piramidal tipo Vickers (*HV*), utilizando um microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2T, com carga de 300 g e tempo de carregamento de 15 s, equipamento este do *LaMaTS/UFPR* (Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais).

A seguir será descrito o procedimento adotado para análise do aço 304 tratado termicamente.

### 3.1.2 AMOSTRAS DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ABNT 304

As amostras de aço 304 foram seccionadas por cortadeira metalográfica (cut-off) com disco abrasivo, nas dimensões de  $30 \times 22 \times 10 \text{ mm}^3$ , equipamento este do *LaMaTS/UFPR* (Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais). A composição química foi obtida através de análise por *EDS* (espectroscopia de raios X por dispersão em energia), sonda esta acoplada no *MEV* e localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da *UFPR*, sendo a seguinte em wt. % (em peso): % C não detectável de forma quantitativa pela técnica empregada; 1,38% Mn; 0,52% Si; 18,73% Cr; 7,96% Ni; 0,024% P; 0,02% S e Fe em balanço. As amostras foram solubilizadas a  $1065^\circ\text{C}$ , com patamar de 1 h, e resfriadas em água sob agitação visando uma melhor homogeneização, ou mesmo para reduzir eventual presença de segunda fase no aço [29, 30, 81]. Após efetuado o tratamento térmico, as amostras foram preparadas para análise metalográfica com lixas de SiC com granulometria entre 120-1200, seguido por polimento utilizando suspensão abrasiva de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nas granulometrias de 1, 0,3 e  $0,05 \mu\text{m}$ . A microestrutura das amostras solubilizadas foi revelada através da utilização do reagente Marble (4 g de sulfato de cobre II + 20 ml de ácido clorídrico + 20 ml de água), de modo que foram caracterizadas utilizando um microscópio ótico Olympus BX51M, equipamento este do *LaMaTS/UFPR* (Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais).

A técnica de *DRX* na configuração Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), no intervalo de 30-120°, com velocidade de varredura de 0,15° min<sup>-1</sup> e passo de 0,02° foi aplicada para determinar as fases presentes nas superfícies de análise utilizando o difratômetro Shimadzu XRD7000 (equipamento instalado no Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação da *UFPR*), com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda$  = 1,5406 Å). Os padrões de *DRX* foram obtidos e analisados para estimar a fração volumétrica de  $\gamma$  nas amostras solubilizadas. O método descrito por Tanaka e Choi [118] de análise semi-quantitativo, que já foi apresentado anteriormente para o aço CA6NM, foi aplicado também para obter o teor de austenita nas amostras analisadas. Neste caso, quando foi realizado a análise do processo de transformação de fase ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ), a eventual formação de martensita ( $\epsilon$ ) não foi considerada na presente estimativa, pelo fato que a fase desaparece com o aumento do tempo de cavitação, e que será descrito nos resultados e discussão.

Por fim, a caracterização da dureza Vickers foi realizada utilizando o equipamento Shimadzu HMV-2T, com carga de 300 g e tempo de carregamento de 15 s, equipamento este do *LaMaTS/UFPR* (Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais).

Nos próximos tópicos será enfatizado o procedimento adotado no ensaio de cavitação, bem como o processo de caracterização da área cavitada, respectivamente.

### 3.2 ENSAIO DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES ESTUDADAS

Os ensaios de erosão por cavitação foram realizados de acordo com a norma *ASTM G32-10* [54]. O equipamento de vibração ultrassônica com 700 W de potência foi configurado para o método indireto, ou seja, a amostra não é a ponteira de cavitação (Figura 11). Este equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (*LTPP*) da *UFPR*. O fluído utilizado no ensaio foi água destilada, e sua temperatura foi mantida em 25  $\pm$  2 °C, sendo medido por meio de um termopar imerso no banho. E com o objetivo de manter a temperatura especificada do líquido de teste perto da amostra, um banho de resfriamento em torno do recipiente contendo líquido com controle termostático foi utilizado. A troca do fluído foi realizado ao final de cada ensaio. A profundidade de imersão das amostras na água destilada foi de 12 mm, e a distância em relação a ponteira foi de 0,5 mm. A frequência de vibração foi de 20 KHz, e a amplitude do movimento axial foi configurada para 50  $\mu$ m. A perda de massa cumulativa em função do tempo de cavitação foi determinada utilizando balança de precisão de 0,01

mg. No período de incubação (*PI*), onde a perda de massa é zero ou negligenciável, as medidas de massa foram realizadas a cada 20 min, e a partir do período de aceleração as medidas de massa foram realizadas a cada 40 min. Para caracterizar a transformação de fase induzida por deformação (austenita→martensita) devido à cavitação, também foi utilizado a técnica de *DRX* para determinar a fração de austenita ( $\gamma_{REV}$  e  $\gamma$ ) nos aços CA6NM e 304, respectivamente, e que se referem a área de superfície cavitada por diferentes tempos de teste, como mostrado em detalhes nas próximas seções. Neste caso, a área “varrida” pelos feixes de raios X nas regiões de superfície estudadas foi definida em função da divergência angular (abertura da fenda), largura da fenda, do raio do goniômetro e do ângulo de incidência, que está de acordo com o que foi relatado por Cullity e Stock [119]. Desta maneira, foi adotado neste trabalho uma determinada configuração que permitiu uma área de análise em torno de 3 x 12 mm<sup>2</sup>.

Três amostras para cada condição de tratamento térmico (“como temperadas”, “como revenidas” e solubilizadas) dos aços CA6NM e 304 foram cavitadas, respectivamente, de modo que para ambos os aços o tempo de cavitação foi de 15 h (900 min). Esse tempo de cavitação, 15 h, foi suficiente para determinar a taxa de erosão máxima (*MER*) e o período de incubação nominal (*PIN*) das amostras estudadas. A ponteira de cavitação, de liga de titânio contendo em peso (wt. %) 6% Al; 3,9% V, 1,3% C e Ti em balanço, foi utilizada na condição de superfície polida com alumina de 1 µm, e a sua troca foi realizada a cada 8 horas. A área da ponteira de cavitação foi de 190,36 mm<sup>2</sup>, e que está de acordo com Severo et al. [45].

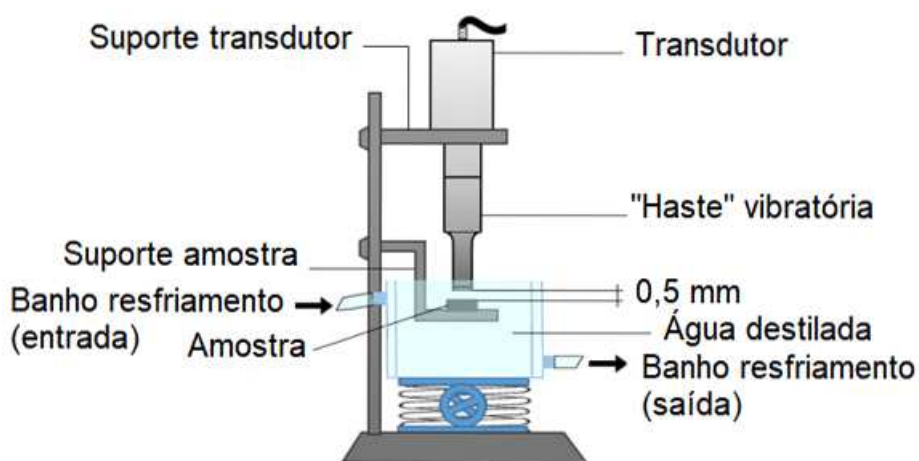


Figura 11. Esquema representativo da configuração do sistema de ensaio de cavitação adotado neste estudo. [Fonte: Autor, 2021].

O período/tempo de incubação determinado neste trabalho foi definido como o tempo necessário para que uma perda de massa de 0,15 mg fosse medida, e que foi adotada de acordo com a referência [45]. E como já foi relatado anteriormente, o período de incubação de nominal (*PIN*) foi obtido através da sobreposição de uma reta tangente no ponto de taxa de erosão máxima (*MER*) no gráfico de perda de massa cumulativa em função do tempo de cavitação, de modo que quando a reta interceptou o eixo x (referente ao tempo) o valor do *PIN* foi determinado, e a taxa de erosão máxima (*MER*) foi obtida a partir do coeficiente angular da respectiva reta.

Finalmente, a análise das superfícies cavitadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) utilizando um microscópio da marca Tescan LMU Vega 3 localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da *UFPR*, com o objetivo de observar os principais mecanismos de desgaste nas regiões cavitadas do aço CA6NM e 304.

### 3.2.1 PROCEDIMENTO DE CARACTERIZAÇÃO POR *DRX* E MICRODUREZA DA ÁREA CAVITADA

#### 3.2.1.1 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM

O procedimento utilizado para determinar o comportamento da  $\gamma_{REV}$  em função dos esforços de cavitação nas superfícies estudadas foi dividido em duas partes. Na primeira parte, uma mesma região superficial de uma amostra do aço CA6NM no estado “como revenido” foi submetido a testes de cavitação em diferentes tempos, com o objetivo de induzir a transformação de fase ( $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ ) na região de superfície testada, o que foi confirmado pela obtenção de uma fração residual de  $\gamma_{REV}$  de valor constante na região da superfície cavitada a partir de análises por *DRX*. Para controlar a evolução da fração de  $\gamma_{REV}$  na superfície testada em função dos esforços de cavitação, ao longo dos tempos testados, uma segunda região distinta fora da área cavitada também foi analisada comparativamente (Figura 12), para a qual foi esperada que nenhuma transformação tenha ocorrido, uma vez que não foi submetida a nenhum esforço de deformação. Nesse caso, ambas as regiões, foram caracterizadas por *DRX* na faixa de ângulo  $2\theta$  de 42-52°, com velocidade de varredura de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$  e passo de  $0,02^\circ$ . Os tempos de teste escolhidos foram 2, 5, 10, 20, 30 e 40 min, sendo o tempo de 40 min, ainda dentro do período de incubação, como será visto na seção de resultados, o suficiente para promover a obtenção de um valor constante da fase  $\gamma_{REV}$  na região testada, como suportado pelos resultados comparativos dos padrões de *DRX*, tomados sucessivamente para cada tempo de teste

estudado nas duas regiões consideradas. Adicionalmente, ao longo do tempo total de transformação da  $\gamma_{REV}$  (40 min), dentro do período de incubação, foram realizadas medidas de microdureza (carga de 300 g e tempo de aplicação da carga de 15 s) para os tempos de teste de 2, 5, 10, 20, 30 e 40 min. Neste contexto, cinco medidas foram efetuadas para cada tempo de teste, dentro e fora da área cavitada, respectivamente, possibilitando desta maneira a obtenção de um valor médio de microdureza com seu respectivo desvio padrão.

Para finalizar, a primeira parte do estudo, uma amostra cavitada por 40 min foi seccionada, de modo a obter a seção transversal da região cavitada, resultando nas dimensões de 10 x 18 x 10 mm<sup>3</sup>, foi analisada por microscopia ótica e perfil de dureza, análises de perfis que foram realizados na região “central” (meio) da área cavitada. O seccionamento da amostra foi realizado utilizando uma cortadeira de precisão da marca Buhler modelo Isomet, equipada com disco de corte diamantado. Com o objetivo de “reter” a borda e assim facilitar a obtenção destes resultados, microscopia ótica e perfil de dureza, a amostra foi submetida ao processo de deposição de Ni e, em seguida, embutida com resina termofixa (baquelite) utilizando uma prensa embutidora da marca Arotec modelo PRE-30Mi, equipamento este localizado no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) da UFPR. Para a deposição de uma camada de níquel de aproximadamente ~10 µm de espessura (ver Figura 21 (a), Anexo I e Figura 23 (a), Anexo II), foi utilizado um banho maria da marca Solar (modelo SL 155) para aquecer a solução eletrolítica para deposição de níquel, composta por 180 g/L NiSO<sub>4</sub> + 22,5 g/L NiCl<sub>2</sub> + 18,75 g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, até a temperatura de 55 °C. Uma fonte de alimentação de corrente contínua da marca Hikari (modelo HK-3003D) foi utilizada para aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de níquel e a amostra. Para chegar a uma espessura de ~10 µm na camada de níquel depositada foi empregada uma tensão de 3,0 V por um tempo de 4 minutos. A integridade da “camada deformada” gerada pelos esforços de cavitação, foi garantida pela formação de uma camada de Ni logo acima da superfície cavitada, bem como devido ao emprego de uma resina para retenção de bordas na face da amostra cavitada, e que foi, posteriormente, submetida ao procedimento de preparo superficial. O preparo da amostra foi através das etapas de lixamento e polimento, tendo sido adotado as lixas de granulometria 400, 600 e 1200 e, em seguida, aluminas de 1, 0,3 e 0,05 µm para o polimento do aço CA6NM. Para o resultado de microscopia ótica o reagente Vilella foi empregado, e as medidas de microdureza foram realizadas com carga de 25 g e tempo de aplicação da carga de 15 s. As indentações foram efetuadas na direção perpendicular

à superfície cavitada (da superfície em direção ao núcleo da amostra), e foram iniciadas a uma distância de 5  $\mu\text{m}$  da borda da amostra, e com distanciamento entre “impressões” de 3 vezes a diagonal das indentações. Foram efetuadas 5 indentações por patamar e, assim, a média de cinco medidas foi adotada como valor representativo da dureza em cada profundidade analisada. Deste modo, foram realizados 20 patamares de medidas com distância de 5  $\mu\text{m}$  entre os patamares, muito semelhante ao que foi realizado pela referência [120].

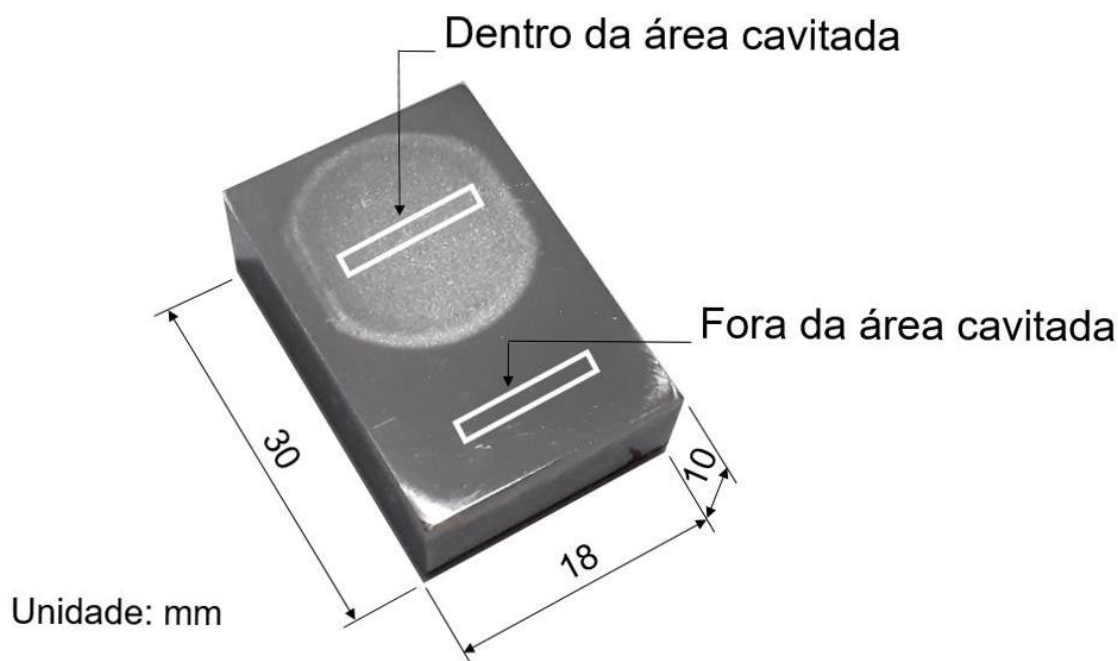


Figura 12. Amostra do aço CA6NM mostrando as duas regiões de estudo por *DRX* e microdureza, dentro e fora da área cavitada. [Fonte: Autor, 2021].

Por outro lado, na segunda parte de análise, essa mesma região da superfície da amostra cavitada por 40 min foi usada para determinar a profundidade de transformação de fase  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  por meio de polimento controlado com suspensão de 1  $\mu\text{m}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , levando a etapas sucessivas de remoção de material da superfície. Nesta segunda parte do estudo, a superfície referida não foi submetida a testes de cavitação. Cada etapa de remoção do material da superfície foi intercalada pela caracterização sucessiva por meio da técnica de *DRX*, realizada tanto dentro como fora da área cavitada. O controle da profundidade de material removido entre as etapas de polimento foi indiretamente realizado usando a conhecida relação do indentador Vickers, que pode ser facilmente mostrado que o comprimento da diagonal  $d$  é 7 vezes a profundidade total de penetração  $h$  (comportamento totalmente plástico), como declarado na ref. [121]. Quatro indentações

Vickers foram realizadas em torno da área cavitada com carga de 2 kg ( $HV_2$ ) e tempo de aplicação da carga de 15 s. A variação das diagonais de cada indentação foi medida com auxílio do microscópio ótico Olympus BX51M, após cada etapa de polimento. Considerando que o aço “como revenido” apresenta um comportamento elasto-plástico, para propósito de correção, uma efetiva razão de indentação  $d/h$  de 7,86 foi determinada a partir de 5 indentações de “prova” utilizando um microscópio confocal laser da marca Olympus, modelo LEXT 4000, sendo este o valor corrigido e que foi empregado no aço CA6NM. Deste modo, uma profundidade de indentação média de  $12,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$  foi obtida a partir das quatro indentações mencionadas acima. O tempo específico de polimento foi de 4 min, resultando em uma profundidade de material removido de  $0,3 \pm 0,05 \mu\text{m}$  para cada etapa de polimento. O procedimento de realizar quatro indentações em torno da área cavitada foi repetido três vezes, totalizando uma profundidade de controle de aproximadamente  $36 \mu\text{m}$ , e que foi suficientemente profundo para atingir o objetivo da presente caracterização.

### 3.2.1.2 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 304

O procedimento utilizado para determinar o comportamento da austenita ( $\gamma$ ) em função dos esforços de cavitação nas superfícies estudadas do aço 304 também foi dividido em duas partes. A primeira parte visou determinar o tempo de teste de cavitação acumulado necessário para conduzir o processo de transformação até o seu fim. Neste caso, uma mesma região de uma amostra do aço 304 foi submetida a tempos de teste de cavitação de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 300, 380, 440, 860 e 900 min, sendo cuidadosamente caracterizado por *DRX* dentro e fora da área cavitada. Em adição, ao longo de todo período de incubação, medidas de microdureza (300 g, tempo de carregamento de 15 s) foram realizadas para cada “nova” superfície obtida a partir dos tempos de teste de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 min. Igualmente ao realizado no estudo do aço inoxidável martensítico, aqui também foram realizadas cinco medidas para cada tempo de teste, dentro e fora da área cavitada, respectivamente, possibilitando desta maneira a obtenção de um valor médio de microdureza com seu respectivo desvio padrão. Cabe ressaltar, que uma segunda região distinta, fora da área cavitada, também foi analisada comparativamente (Figura 13), para a qual nenhuma transformação de fase ocorreu ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ), uma vez que não foi submetido a nenhum esforço de cavitação.



Para finalizar, a primeira parte deste estudo, uma amostra “teste” cavitada por 30 min foi seccionada, de modo a obter a seção transversal da região cavitada, resultando nas dimensões de  $10 \times 22 \times 10 \text{ mm}^3$ , foi analisada por microscopia ótica e perfil de dureza, análises de perfis que foram realizados na região “central” da área cavitada. O seccionamento, deposição de Ni, embutimento e preparo da amostra, bem como as condições adotadas para a realização do perfil de dureza foram idênticas as descritas anteriormente para o aço CA6NM, e que foram realizadas com base na referência [120]. No entanto, a única diferença existente entre as análises de perfis dos aços aqui estudados, CA6NM e 304, foi o reagente para revelar a microestrutura de cada material analisado, de modo que para o aço 304 foi utilizado o reagente Marble.

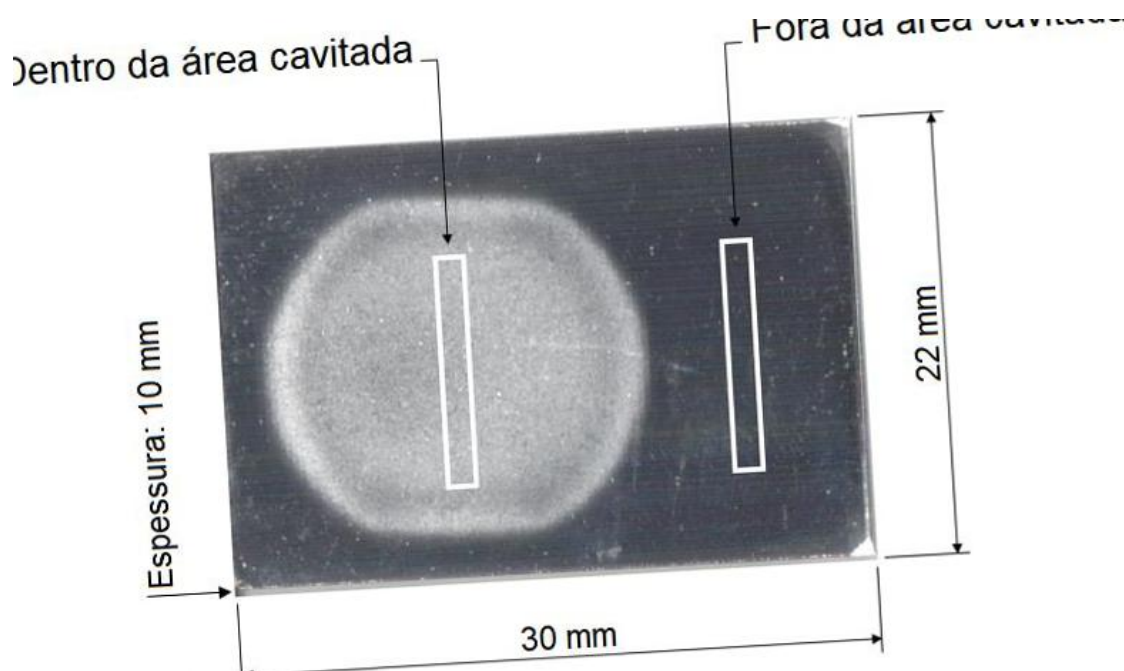


Figura 13. Amostra de aço 304 mostrando as duas regiões caracterizadas por *DRX* e microdureza, dentro e fora da área cavitada. [Fonte: Autor, 2021].

Na segunda parte, a superfície da amostra testada por 180 min foi submetida a etapas de polimento controladas, com o objetivo de determinar a máxima profundidade na qual a transformação martensítica ocorreu na matriz austenítica do aço 304 sob esforços de cavitação. O polimento foi realizado com suspensão de  $1 \mu\text{m}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , levando a etapas sucessivas de remoção de material da superfície, e intercaladas com medidas de *DRX*. Neste caso, os padrões de *DRX* também foram obtidos dentro e fora da área cavitada, visando garantir que o procedimento de polimento não induziu nenhuma transformação de fase. O controle de profundidade de material removido foi

indiretamente realizado usando indentações Vickers (2 Kg), conforme explicado anteriormente para o aço CA6NM. Considerando o comportamento elasto-plástico do aço 304, para propósito de correção, uma efetiva razão de indentação  $d/h$  igual a 7,5 foi determinada a partir de 5 indentações de “prova” utilizando um microscópio confocal laser da marca Olympus, modelo LEXT 4000, sendo este valor corrigido utilizado para obter uma profundidade de indentação de  $16,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , antes do início do polimento. O tempo definido para cada etapa de polimento foi de 4 min, resultando numa profundidade de material removido de  $0,20 \pm 0,06 \mu\text{m}$  por etapa realizada. O procedimento de fazer quatro indentações em torno da área cavitada foi repetido 4 vezes, totalizando um controle de profundidade da ordem de  $64 \mu\text{m}$ , e que foi suficiente para atingir o objetivo da presente caracterização.

Agora, no próximo capítulo, serão apresentados os resultados e discussão de maneira separada para cada um dos aços de estudo, CA6NM e 304, respectivamente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISES QUÍMICA, DE MICROSCOPIA ÓTICA, *DRX* E MICRODUREZA DOS AÇOS ANTES DO ENSAIO DE CAVITAÇÃO

#### 4.1.1 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM

A composição química do aço CA6NM está de acordo com a norma *ASTM A743/A743M* [68], e conforme já mencionado anteriormente, é composta pelos seguintes elementos (em peso): 0,025% C; 0,91% Mn; 0,508% Si; 12,51% Cr; 3,9% Ni; 0,459% Mo; 0,024% P; 0,02% S e Fe em balanço.

Microestruturas obtidas por microscopia ótica típicas do aço CA6NM como-temperado e como-revenido são apresentadas na Figura 14 (a, b). O aspecto “grosseiro” da fase martensita ( $\alpha'$ ), observado na Figura 14 (a), condiz com a morfologia tipicamente esperada para a martensita deste aço (o CA6NM) obtida diretamente do tratamento térmico de têmpera. De modo similar, o aspecto da estrutura martensítica refinada, observada na Figura 14 (b), também apresenta-se condizente com a microestrutura tipicamente esperada para amostras revenidas para este aço. Neste caso, o revenimento é responsável por refinar a estrutura bruta obtida da têmpera do aço CA6NM, como decorrência da formação de austenita revertida muito finamente dispersada por toda a matriz martensítica, conforme confirmado nos padrões de *DRX* logo à frente, a qual resulta prontamente na mudança observada para a morfologia da martensita, quando da comparação aqui realizada. Apesar disso, a fase austenita revertida ( $\gamma_{REV}$ ), embora presente nas amostras revenidas, por apresentar-se extremamente refinada, não pode ser observada na microestrutura do aço por microscopia ótica, conforme afirmado por Niederau [62], vindo a ser somente possível sua observação com o recurso das técnicas de *DRX* e microscopia eletrônica.

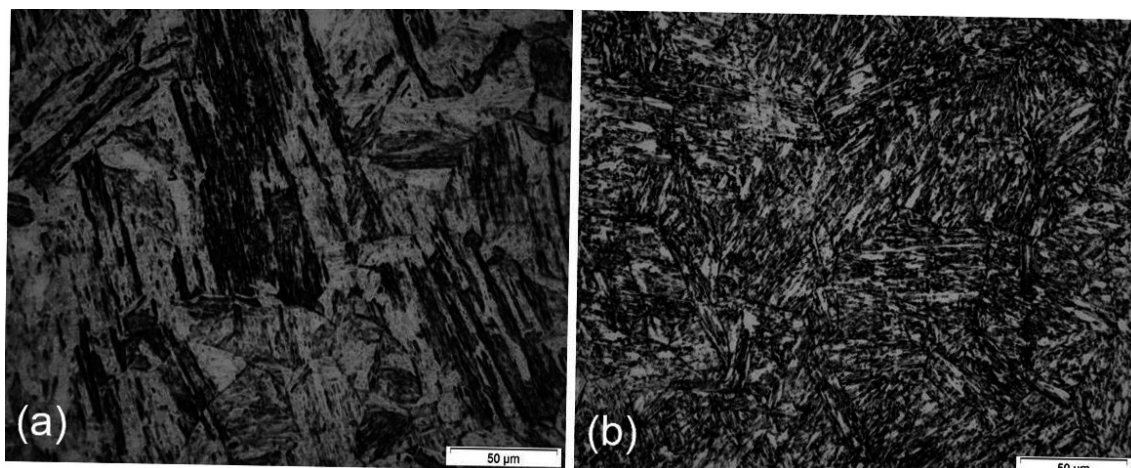


Figura 14. Microestruturas típicas do aço CA6NM: (a) Como temperado; e (b) Como revenido (reagente Vilella). [Fonte: Autor, 2021].

Na Figura 15 são apresentados os padrões de *DRX* das amostras “como temperada” e “como revenida”. Os resultados obtidos confirmam a existência de duas fases na microestrutura, austenita revertida ( $\gamma_{REV}$ ) e martensita ( $\alpha'$ ), para as amostras que foram revenidas, de acordo com os arquivos *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 33-397 e 34-396, respectivamente.

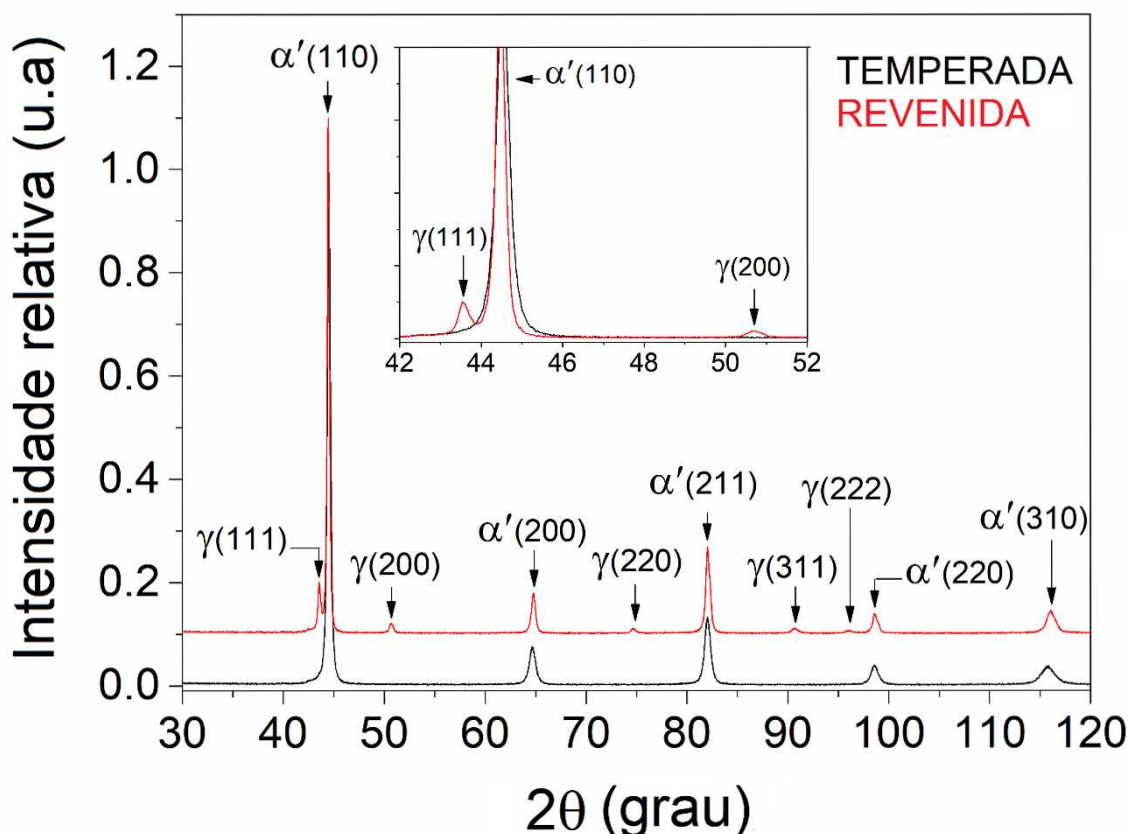


Figura 15. Padrões de *DRX* das amostras do aço CA6NM “como temperado” e “como revenido”. [Fonte: Autor, 2021].

Também é possível confirmar, a partir da análise da Figura 15, que apenas a fase martensita ( $\alpha'$ , *tcc*) foi identificada nas amostras temperadas. Este resultado está de acordo com Crawford [65], que relata que o efeito dos elementos de liga no aço CA6NM não são suficientes para deslocar a  $M_S$  e  $M_F$  para temperaturas próximas a temperatura ambiente e, portanto, uma completa transformação martensítica ocorre na microestrutura do aço. Considerando a composição da liga de estudo, foi possível estimar as temperaturas  $M_S$  e  $M_F$ , utilizando a Equação 1, apresentada por Lippold e Kotecki [51], e foram de 225 e 125 °C, respectivamente.

Para as amostras revenidas (ver Figura 15), foi observada a transformação de fase martensita em austenita revertida ( $\alpha' \rightarrow \gamma_{REV}$ ) durante o tratamento de revenimento. Como relatado por Song et al. [79], isto é devido à partição do Ni, que diminui a temperatura  $A_{C1}$  (temperatura de início de transformação austenítica) no reaquecimento do aço, permitindo a estabilização da austenita à temperatura ambiente. Nesse caso, a temperatura e o tempo especificados do tratamento de revenimento proporcionaram a formação de uma fração volumétrica de  $\gamma_{REV}$  de  $14 \pm 2\%$ , valor este usado à frente na Figura 17(c, d,

f), o qual foi estimado a partir dos padrões de *DRX* das amostras revenidas, usando-se a metodologia de Tanaka e Choi [118], conforme já apresentado na metodologia do presente trabalho. A média e seu respectivo desvio padrão para esse valor de  $\gamma_{REV}$  foi obtida a partir de todas as caracterizações feitas por *DRX* no estudo da análise do tempo de cavitação e da profundidade de transformação martensítica, realizados fora da área cavitada, totalizando 30 medidas de *DRX*. Este resultado está de acordo com o valor reportado por Niederau [58], para um aço de composição química similar.

Finalmente, as amostras “como temperadas” e “como revenidas” apresentaram dureza de  $390 \pm 10 HV_{0,3}$  e  $300 \pm 20 HV_{0,3}$ , respectivamente, conforme esperado para o material estudado de acordo com [70]. A diminuição de dureza observada de aproximadamente 23% para as amostras “como revenidas” é relacionada a dois efeitos concomitantes na microestrutura do material que ocorrem durante o revenimento, ou seja, o alívio das tensões da fase matriz  $\alpha'$  e a formação da  $\gamma_{REV}$ , que reduz a dureza, proporcionando também o aumento da tenacidade do material, como relatado por [77].

#### 4.1.2 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 304

A composição química do aço 304 aqui estudado está de acordo com os teores mencionados por [51], de modo que apenas o carbono não foi determinado na análise por *EDS*. Neste contexto, o único elemento que diferiu minimamente da composição química padrão foi o Ni, no entanto, dentro do erro de análise é possível concluir que a composição obtida está dentro do padrão aceitável para o aço 304. E conforme já mencionado anteriormente, a composição do aço foi (em peso): % C não detectável de forma quantitativa pela técnica empregada; 1,38% Mn; 0,52% Si; 18,73% Cr; 7,96% Ni; 0,024% P; 0,02% S e Fe em balanço.

Microestrutura e padrão de *DRX* do aço 304 “como solubilizado”, que apresentou valor de microdureza de  $190 \pm 6 HV_{0,3}$ , são mostradas na Figura 16 (a, b), respectivamente. Na Figura 16 (a), é possível observar na microestrutura grãos austeníticos ( $\gamma$ ), algumas maclas, e bandas de deslizamento dentro dos grãos que são indicativos de uma pré-deformação da superfície. Essa deformação foi supostamente gerada durante as etapas de preparação metalográfica do material, compreendendo o lixamento e polimento da superfície.

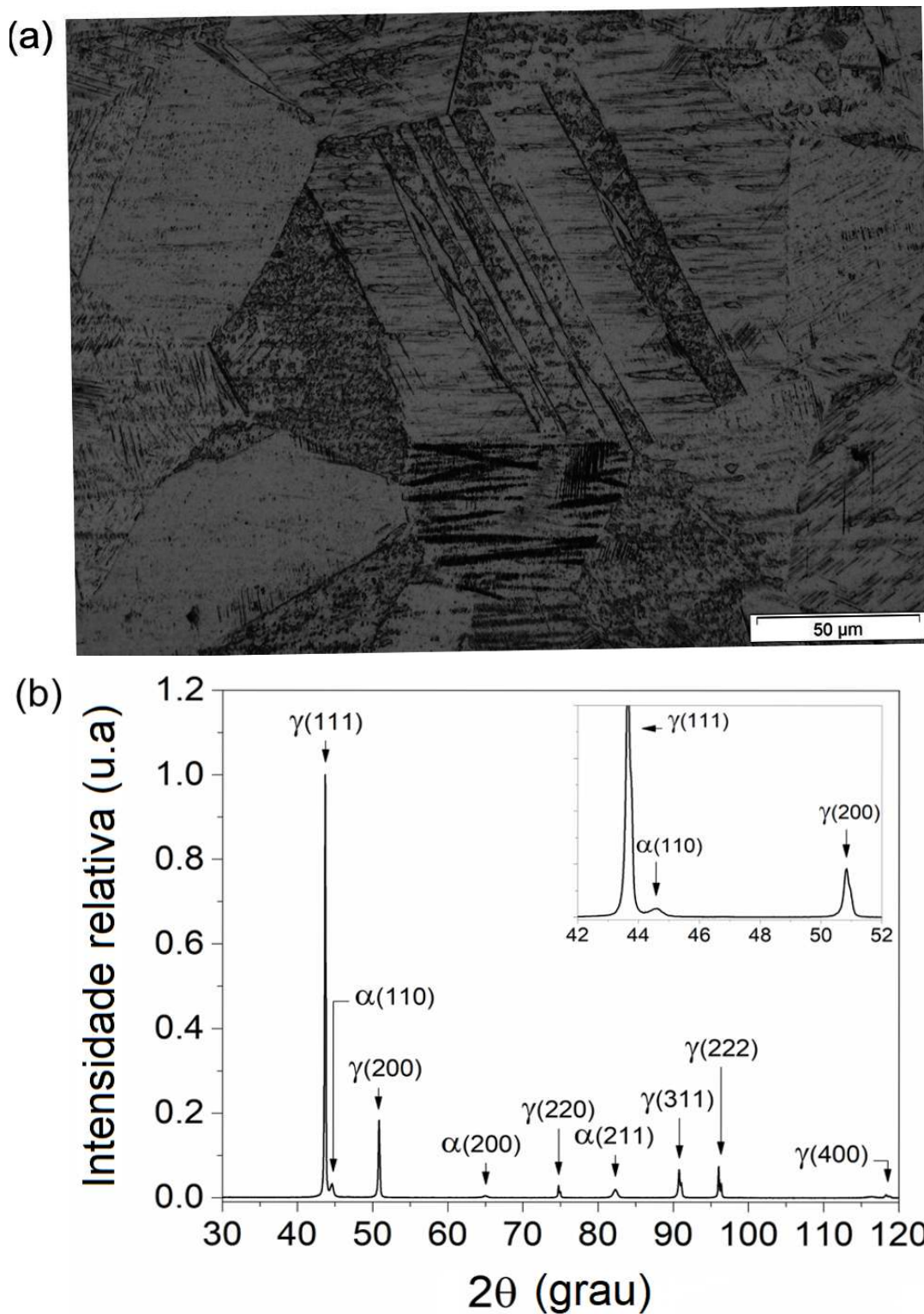


Figura 16. (a) Microestrutura do aço 304 antes do processo de cavitação (reagente Marble); e (b) Padrão de *DRX* da superfície polida do aço 304. [Fonte: Autor, 2021].

O padrão de *DRX* do aço 304, Figura 16 (b), indica a presença de aproximadamente  $93 \pm 0,7\%$  de fração volumétrica de  $\gamma$  e  $\sim 7\%$  em volume de  $\alpha$ , fases que foram identificadas utilizando as cartas *JCPDS* 33-397 e 34-396 (carta de difração

padrão utilizada tanto para determinar a presença da fase ferrita e/ou martensita na microestrutura do material), respectivamente. Cabe ressaltar, que a fase  $\alpha$  poderia ser referida como martensita ( $\alpha'$ ), e isto se deve provavelmente ao procedimento de lixamento e polimento que induziu a deformação da superfície, contribuindo para o processo de transformação de fase (austenita  $\rightarrow$  martensita). Essa afirmação é baseada no fato de que para a condição como solubilizada a fase ferrita ( $\alpha$ ) não foi formada na microestrutura do aço 304, conforme indicado por Zhang et al. [122]. No entanto, de acordo com Lippold e Kotecki, e Schaeffler [51, 123] quando da solidificação do aço 304 é possível ocorrer a formação de ferrita. E ainda a respeito do trabalho elaborado por Zhang et al. [122], foi mostrado que a formação da  $\alpha'$ -martensita induzida por deformação bem como das bandas de cisalhamento aumentaram com a pré-deformação da superfície do aço 304. Este resultado observado por Zhang et al. [122], e comparado com a Figura 16 (a), corroborou para ser definido que no presente estudo a microestrutura do aço 304 antes do processo de cavitação, foi composta de  $\sim 93 \pm 0,7\%$  de austenita ( $\gamma$ ) e  $\sim 7\%$  de martensita ( $\alpha'$ ), ambos valores referentes a fração volumétrica de cada uma das fases, respectivamente.

## 4.2 ANÁLISES DE PERDA DE MASSA DE MATERIAL, DRX, MICRODUREZA E MEV DOS AÇOS APÓS ENSAIO DE CAVITAÇÃO

### 4.2.1 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM

Na Figura 17 (a) são apresentados os resultados de perda de massa cumulativa em função do tempo de teste dos esforços de cavitação para as amostras “como temperadas” e “como revenidas”. O *PI* para ambas as condições de tratamento térmico é igual, período este de  $\sim 2$  h (120 min). Resultado semelhante também foi obtido para o *PIN*, que foi de  $\sim 3$  h (180 min). Cabe ressaltar, que apesar da diferença de dureza de  $\sim 25\%$  entre as amostras, o *PI* e *PIN* foram idênticos, possibilitando desta maneira concluir que ocorreu outro processo na microestrutura do material que foi capaz de retardar à erosão por cavitação, e que será melhor discutido a seguir. Neste contexto, a menor dureza da amostra revenida foi contrabalanceada pela capacidade de absorção de energia do fluido cavitante através do processo de transformação induzida por deformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  na superfície do material. Este efeito proporcionado pelo processo  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  não foi observado nas amostras temperadas, de modo que a resistência à erosão por cavitação do material está vinculada apenas a dureza da matriz martensítica. Como citado por Krella



[124], após Bogachev and Mints (1966), os esforços de micro-impacto causados no processo de cavitação, durante período de incubação, proporcionam aumento de dureza (encruamento) das superfícies metálicas testadas. Então, uma suposição para explicar a premissa é que, o encruamento da matriz  $\alpha'$ , além de proporcionar a transformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ , também pode, durante todo o *PI* das amostras revenidas, resultar em uma dureza superficial próxima à obtida para a condição de estudo como-temperadas, possibilitando desta forma o aumento de resistência à erosão por cavitação do material.

Além disso, analisando a relação muito bem estabelecida entre *REC* e *H* para aços inoxidáveis [17], como apresentado anteriormente, seria esperado uma diminuição da resistência à erosão por cavitação para as amostras como-revenidas, devido menor dureza do material. Importante análise foi obtida por Wang e Zhu [13], ao estudar os dois tipos de transformação martensítica, tanto na obtenção de martensita hexagonal compacta quanto na obtenção de martensita cúbica de corpo centrado (*HCP/CCC- $\epsilon/\alpha'$* ), considerando seis ligas austeníticas e uma martensítica, onde foi concluído que a *REC* é fortemente dependente das características de transformação do material. Vale a pena ser mencionado que nenhuma abordagem relacionada à eventual transformação de fase induzida por deformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  em ligas martensíticas tratadas termicamente foi considerada no trabalho elaborado por [13], aumentando a significância do presente trabalho, já as características de transformação da  $\gamma_{REV}$  sob esforços de cavitação estão sendo estabelecidas neste trabalho de tese aqui elaborado.

Por outro lado, considerando o *MER*, os resultados obtidos indicam que as amostras revenidas apresentam uma taxa de erosão 28,5% maior em relação as amostras temperadas, e que foram de 4,5 e 3,5 mg h<sup>-1</sup>, respectivamente. Neste caso, o comportamento do aço CA6NM, nas condições de estudo, indica que o período de aceleração e de taxa de erosão máxima são diretamente relacionados a dureza do material, e que está de acordo com a relação de Hattori e Ishikura [17]. Aplicando a Equação 4 [17] e assumindo  $F_{mat} \sim 1$ , teoricamente, os valores de *REC* de 0,43 e 0,23 h  $\mu\text{m}^{-1}$  foram obtidos para as amostras “como temperadas” e “como revenidas”, respectivamente. O valor assumido de  $F_{mat} \sim 1$  foi devido medidas de microdureza realizadas dentro e fora da área cavitada nos tempos de teste analisados, entre 0 e 40 min, terem apresentado o mesmo valor de dureza antes do processo de cavitação,  $390 \pm 10$  e  $300 \pm 20$  *HV*<sub>0,3</sub>, para as amostras “como temperadas” e “como revenidas”, respectivamente. No entanto, para as amostras revenidas, onde ocorreu o processo de transformação de fase  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ , o  $F_{mat}$  provavelmente apresentou um valor superior a 1 ( $F_{mat} > 1$ ), porém, a carga de dureza pode

ter sido elevada a ponto de dificultar a detecção de um volume pequeno sob transformação, e que se encontra na microestrutura dispersa entre as ripas da matriz martensítica [62, 70, 73]. Os valores experimentais de *REC*, obtidos no presente trabalho através dos valores medidos de *PME* (profundidade média de erosão), foram de 0,43 e 0,33 h  $\mu\text{m}^{-1}$  para as amostras “como temperadas” e “como revenidas”, respectivamente. A Equação 7 foi utilizada para determinar os valores de *PME* [54]:

$$PME = (\text{perda massa cumulativa})/(\text{densidade} \times \text{área cavitada}) \quad (7)$$

Onde: *PME* é a profundidade média de erosão (cm), perda massa cumulativa (g), densidade do aço ( $7,8 \text{ g cm}^{-3}$ ) e área exposta a cavitação (valor estimado de  $1,9036 \text{ cm}^2$  [45]).

Muito importante notar que os valores de *REC*, teórico e experimental, concordam muito bem para as amostras temperadas, no entanto, isso não ocorre para as amostras revenidas. Isso se deve ao fato que o  $F_{mat} \sim 1$  é coerente com o esperado para um material completamente martensítico (dureza da matriz martensítica), porém, para a condição que a microestrutura foi formada pela matriz martensítica  $\alpha'$  e  $\gamma_{REV}$  o  $F_{mat} \sim 1$  não é válido. Desta forma, devido o processo de transformação de fase ( $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ ), para as amostras revenidas, com o objetivo de atingir uma boa concordância entre os valores de *REC*, o valor de  $F_{mat}$  deve ser considerado maior que 1 ( $F_{mat} > 1$ ). Portanto, os resultados aqui obtidos estão de acordo com os apresentados por Hattori e Ishikura [17], e que também são correlacionados com os resultados encontrados por Heathcock et al. [5].

No Anexo I (Tabela 2) deste trabalho, são apresentados os resultados completos do aço CA6NM, de ambos tratamentos térmicos, no que diz respeito às curvas de cavitação, neste caso os parâmetros como *PMC*, *AER* e *PME*. E na Tabela 3 do Anexo I, estão colocados de maneira resumida, os valores obtidos de *PI*, *PIN*, *MER* e *REC* teórico e experimental das amostras “como temperada” e “como revenida”, respectivamente.

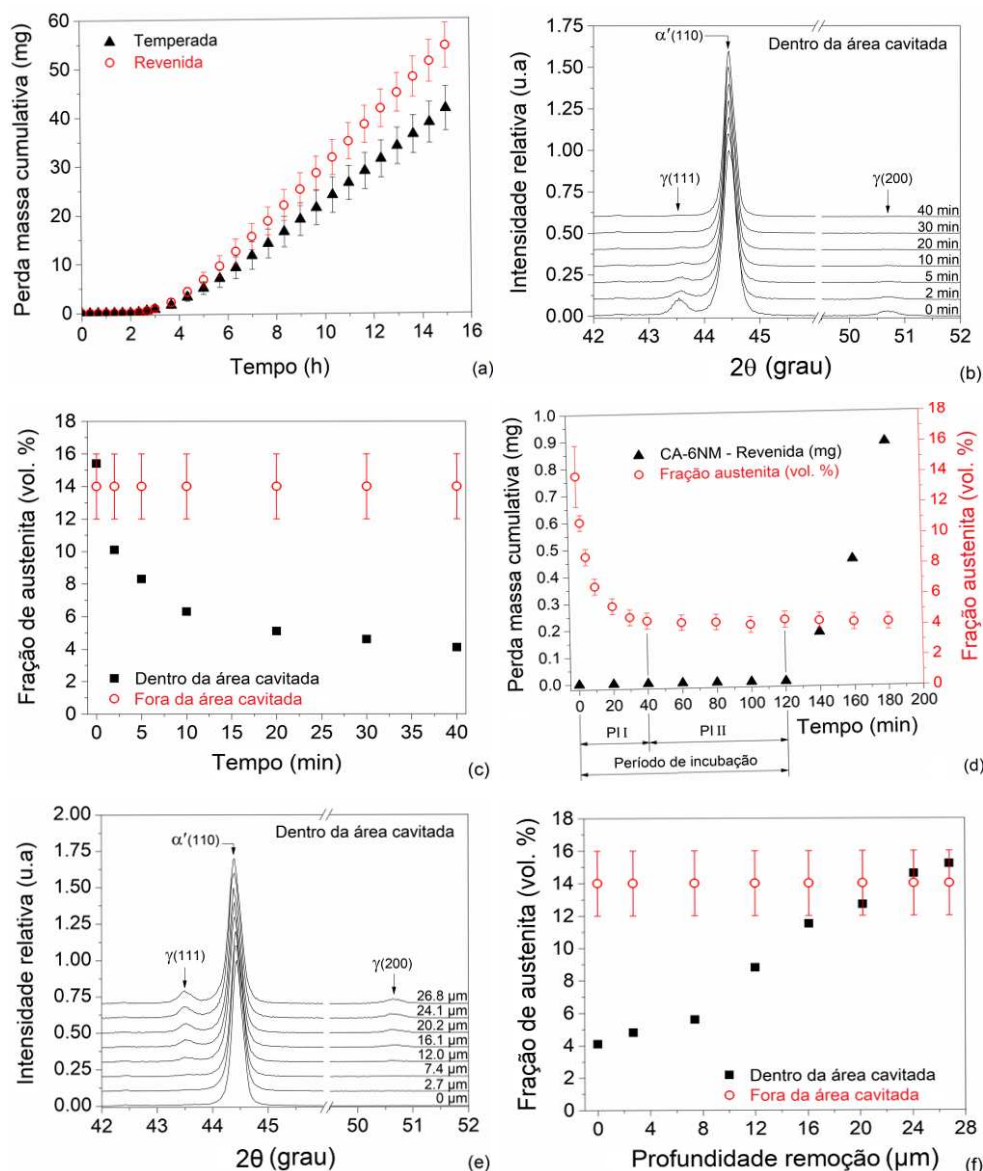


Figura 17. Caracterização das superfícies estudadas para o aço CA6NM: (a) Perda de massa cumulativa em função do tempo de teste de cavitação para as amostras temperadas e revenidas; (b) Evolução dos padrões de *DRX* da amostra revenida dentro da área cavitada; (c) Estimativa da evolução da fração volumétrica de austenita ( $\gamma_{REV}$ ) dentro e fora da área cavitada em função do tempo de teste de cavitação; (d) Comparação de dados da perda de massa cumulativa (a partir de (a)) e fração estimada de  $\gamma_{REV}$  dentro da área cavitada (a partir de (c)) ao longo do *PI* e início do período de aceleração; e (e, f) Idêntico a (b) e (c), mas agora a mesma superfície da amostra testada por 40 min (a partir de (b)) foi submetida a etapas de polimento controladas, mostrando os respectivos resultados em função da profundidade de material removido. [Fonte: Autor, 2021].

O comportamento da fase  $\gamma_{REV}$  presente na microestrutura das amostras revenidas sob esforços de cavitação (na primeira parte de análise) é mostrado na Figura 17 (b, c). Na Figura 17 (b) são apresentados os padrões de *DRX* dentro da área cavitada para os tempos de teste suficientes para completa capacidade de transformação de fase ( $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ ). Por outro lado, na Figura 17 (c), são mostradas as estimativas de evolução da fração de  $\gamma_{REV}$  dentro e fora da área cavitada como função do tempo de cavitação. Resultados da área cavitada indicam que a fração de  $\gamma_{REV}$  transformada é fortemente dependente do tempo de cavitação. Desta forma, analisando a taxa de transformação ( $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ ) ao longo do tempo (40 min), é possível verificar que no início do processo de cavitação, entre 0-2 min, o valor foi de  $2,65\% \text{ min}^{-1}$ , e que no decorrer dos esforços esse valor diminuiu significativamente, valores estes por exemplo, entre 5-10 min de  $0,4\% \text{ min}^{-1}$ , e entre 20-40 min de  $0,05\% \text{ min}^{-1}$ , resultados que confirmam que a capacidade de transformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  rapidamente atinge seu limite. Como esperado, fora da área cavitada (padrões de *DRX* não mostrados) a fração de  $\gamma_{REV}$  permaneceu inalterada (Figura 17 (c)). Na Figura (17 (c)), deve-se notar que a fração de  $\gamma_{REV}$  para o tempo nulo (zero) dentro da área cavitada, obtida para a amostra estudada, está dentro do intervalo da fração de  $\gamma_{REV}$  determinada fora da área cavitada, conforme explicado anteriormente. Adicionalmente, é possível observar na Figura 17 (c) que após 40 min de cavitação, a fração de  $\gamma_{REV}$  praticamente alcança um valor constante de  $\sim 4\%$ , daqui em diante denominado “residual”, indicando que o processo de transformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  foi finalizado na área cavitada. Como pode ser observado na Figura 3 (d), todos os tempos de teste estudados fazem parte do período de incubação do material, indicando que nenhuma perda de massa significativa foi verificada nesses casos. É importante enfatizar que este valor “residual” foi fortemente dependente do método de análise semi-quantitativa adotada neste trabalho, conforme apresentado anteriormente, mas que está de acordo com o limite de detecção de fase da técnica de *DRX* empregada aqui. Assim, supostamente a única fase que permaneceu no padrão de *DRX* com 40 min de cavitação foi a martensita ( $\alpha'$ ), e este resultado é forte o suficiente para afirmar que toda a  $\gamma_{REV}$  presente na superfície de análise foi submetida à transformação induzida por deformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  devido aos esforços de cavitação. No Anexo I do presente trabalho, Figura 21 (a) e (b), podem ser observados os resultados obtidos via análise de seção transversal, por microscopia ótica e microdureza, de uma amostra do aço CA6NM “como revenido” e cavitado por 40 min.

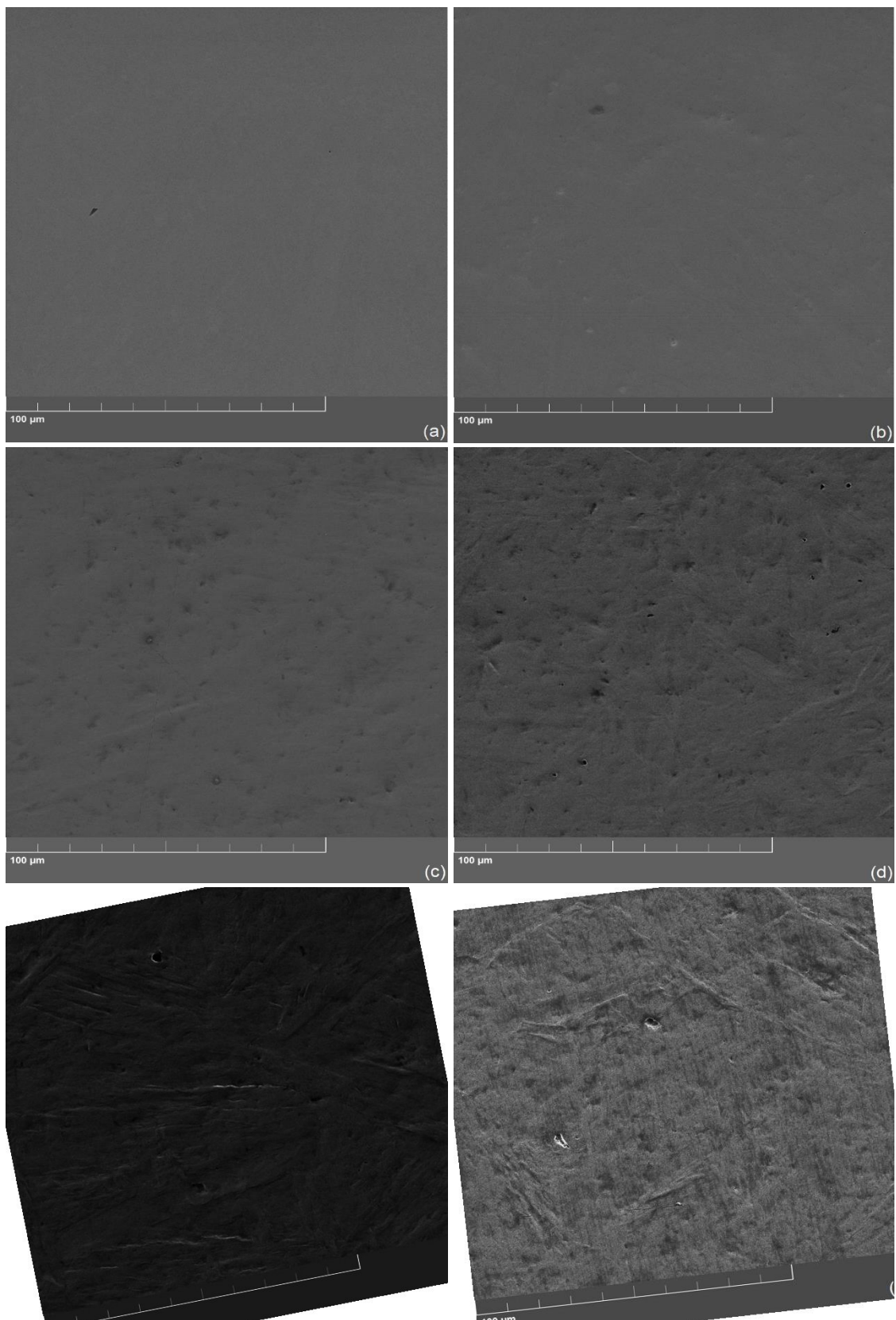
Ao confrontar a perda de massa cumulativa (Figura 17 (a)) e a fração volumétrica estimada de  $\gamma_{REV}$  dentro da área cavitada (Figura 17 (c)), ao longo do período de incubação e início de aceleração na (Figura 17 (d)), pode-se observar também que o período de incubação foi dividido em duas partes distintas, que foram nomeadas como *PI I* e *PI II*. Primeiramente, no *PI I*, foi observado que a  $\gamma_{REV}$  da superfície exposta ao processo de cavitação transforma-se muito rapidamente em  $\alpha'$ . Então, em apenas 2 min, ~35% da fração volumétrica original de  $\gamma_{REV}$  foi transformada na superfície (taxa de transformação de  $2,65\% \text{ min}^{-1}$ ), sendo que após 20 min de teste de cavitação, a fração de  $\gamma_{REV}$  praticamente assumiu um valor residual. A hipótese é que a transformação de fase "acelerada" observada durante os primeiros 20 min de teste de cavitação está relacionada às ondas de pressão geradas pelo processo de implosão das bolhas e seus respectivos microjatos de água colidindo na superfície da região testada, e que certamente gerou tensões maiores do que a resistência ao escoamento da  $\gamma_{REV}$ . Desta forma, sob intensa deformação plástica localizada, a  $\gamma_{REV}$  tende a sofrer transformação por cisalhamento, e assim possibilitando a formação da  $\alpha'$ . Hidalgo et al. [125] demonstraram que o tratamento de revenimento em aços acarretou uma diminuição da densidade de discordâncias da martensita ( $\alpha'$ ), reduzindo desta forma a sua resistência mecânica, porém, aumentando sua ductilidade. Como resultado, o aumento da ductilidade da  $\alpha'$  conduziu a uma diminuição da estabilidade mecânica da  $\gamma$ . Então, a capacidade em torno da  $\alpha'$  para acomodar a expansão volumétrica de ~4% quando ocorre a transformação de  $\gamma$  para  $\alpha'$ , foi aumentada [65] (após Thelning [64]). Aqui é assumido que a menor estabilidade mecânica da  $\gamma_{REV}$ , associado com a menor resistência mecânica da  $\alpha'$ , pode ter contribuído para a elevada taxa de transformação no início do processo de cavitação. Em segundo, no *PI II*, tempo de cavitação entre 40-120 min, antes de alcançar o período de aceleração, nenhuma mudança ocorreu na fração volumétrica de  $\gamma_{REV}$  e  $\alpha'$ , bem como não foi verificado perda de massa significativa na área cavitada. Assim, em relação ao período total de incubação da superfície analisada, pode-se afirmar que *PI I* é principalmente relacionado à transformação induzida por deformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ ; e *PI II* é principalmente relacionado à deformação da  $\alpha'$ .

Na Figura 17 (e, f) são apresentados os resultados que compreendem a segunda parte do estudo para o comportamento da  $\gamma_{REV}$  sob esforços de cavitação, mas agora para os mesmos 40 min testados da superfície da amostra, caracterizada na Figura 17 (b). Na Figura 17 (e) são mostrados os padrões de *DRX* dentro da área cavitada para as diferentes profundidades obtidas a partir de etapas controladas de polimento. Na Figura 17 (f) é

possível observar a evolução estimada da fração de  $\gamma_{REV}$  dentro e fora da área cavitada em função das respectivas profundidades obtidas. Resultados indicam aumento da intensidade dos picos  $\gamma(111)$  e  $\gamma(200)$  para maiores profundidades de material removido (Figura 17 (e)). Como esperado, o padrão original de *DRX* da superfície testada por 40 min, correspondendo a profundidade zero, supostamente não apresenta pico evidente de  $\gamma_{REV}$ , sendo uma superfície totalmente martensítica. Este resultado enfatiza que, na Figura 17 (f), nenhuma fração de  $\gamma_{REV}$  está presente na microestrutura, ou seja, a presença da  $\gamma_{REV}$  na superfície testada por 40 min é limitada à fração residual obtida de 4%. Além disso, os picos de  $\gamma_{REV}$  podem ser identificados novamente para 12  $\mu\text{m}$  de profundidade, tendo em mente que nenhuma reflexão de pico referente a  $\gamma_{REV}$  foi evidenciada a 7,4  $\mu\text{m}$  de profundidade (ver Figura 17(e)). Considerando que as informações de *DRX* vêm de uma profundidade de  $\sim 3,3$   $\mu\text{m}$  para o pico  $\gamma(111)$  e  $\sim 2,3$   $\mu\text{m}$  para o pico da ferrita (110) (estrutura  $\alpha$ , *CCC*) usando radiação Cu-K $\alpha$ , de acordo com Tolchard et al. [126], e Cullity e Stock [119], respectivamente, os 7,4  $\mu\text{m}$  de profundidade acima referido pode ser, de fato, considerado  $\sim 10,0$   $\mu\text{m}$ . Então, o valor de 10,0  $\mu\text{m}$  representa a profundidade aproximada para a qual a cavitação, após um tempo de teste total de 40 min, acarretou a completa transformação induzida por deformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ , na superfície estudada. Por fim, também é evidenciado que a fração de  $\gamma_{REV}$  dentro da área cavitada foi alterada do valor residual ( $\sim 4\%$ ) para  $\sim 15,2\%$ , que está dentro do intervalo de  $14 \pm 2\%$ , como esperado, conforme a profundidade de material removido foi aumentada de 0 para  $\sim 20$ – $27$   $\mu\text{m}$ . Diferentemente, e como esperado, nenhuma mudança significativa da fração de  $\gamma_{REV}$  foi observada em função das profundidades de material removido fora da área cavitada (Figura 17 (f)).

Micrografias de *MEV* da superfície da amostra revenida não testada e cavitada nos tempos de 2, 5, 10, 20 e 40 min são mostradas na Figura 18 (a, b, c, d, e, f). Para fins de comparação, na Figura 18 (e', f'), também são mostradas as superfícies da amostra temperada testada por 20 e 40 min, respectivamente. Todas as superfícies analisadas apresentam alguma porosidade inicial, que é uma característica típica de substratos de liga fundida como o aço CA6NM. Na Figura 18 (a) é mostrado o aspecto suave/liso (sem ondulações) da superfície estudada obtida por polimento antes do teste de cavitação. No entanto, com o aumento do tempo de teste, o estado de deformação da superfície cavitada é intensificado, o que é observado para ambos os materiais estudados. A superfície da amostra temperada, com maior dureza, tende a apresentar relativamente uma deformação mais leve do que a superfície revenida. A maior intensidade de deformação evidenciada

para as superfícies revenidas pode ser diretamente relacionada com a expansão volumétrica esperada para a transformação induzida por deformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ . Essa afirmação é corroborada ao comparar a Figura 18 (e, f) e (e', f'), no qual é nítido a presença de mais ondulações na superfície, ao longo das ripas de martensita, da amostra revenida (Figura 18 (e, f)) e, portanto, como a  $\gamma_{REV}$  se encontra dispersa na matriz martensítica e localizada entre as ripas, é possível dizer que a tensão de escoamento da  $\gamma_{REV}$  foi atingido, possibilitando a formação de martensita e, como consequência, mais ondulações distribuídas de forma aleatória pela superfície de análise são presenciadas. Cabe ressaltar, analisando a Figura 18 (b, c), que com 2 e 5 min de cavitação aproximadamente 35 e 46% da fração de  $\gamma_{REV}$  original foi transformada, porém, a deformação na superfície foi levemente observada, indicando a forte capacidade da  $\gamma_{REV}$  em acomodar a expansão da fase martensita. No entanto, quando a amostra revenida é cavitada por 10, 20 e 40 min (Figura 18 (d, e, f)), respectivamente, a capacidade de transformação da fração de  $\gamma_{REV}$  original é praticamente cessada (fração residual de  $\gamma_{REV}$  de ~4%), valores estes de aproximadamente 59, 67 e 73,4%, respectivamente, e que contribuíram para o aumento da deformação da superfície, nesse caso, principalmente vinculado a deformação da fase martensita “como revenida”. Desta forma, é possível dizer que para os tempos iniciais de cavitação (2-40 min), a energia absorvida pela superfície é predominantemente gasta para produzir a transformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  (região *PI* I), e só depois disso, a energia absorvida seria usada principalmente para produzir deformação da matriz  $\alpha'$  (região *PI* II). Neste contexto, é possível dizer, que na amostra revenida, assim como ocorre na amostra temperada, a erosão da superfície sob esforços de cavitação é iniciada na  $\alpha'$ . Este resultado está de acordo com o que foi claramente sugerido por Richman and McNaughton [8], no qual é relatado que a erosão do material é iniciada na martensita e não na fase austenítica.





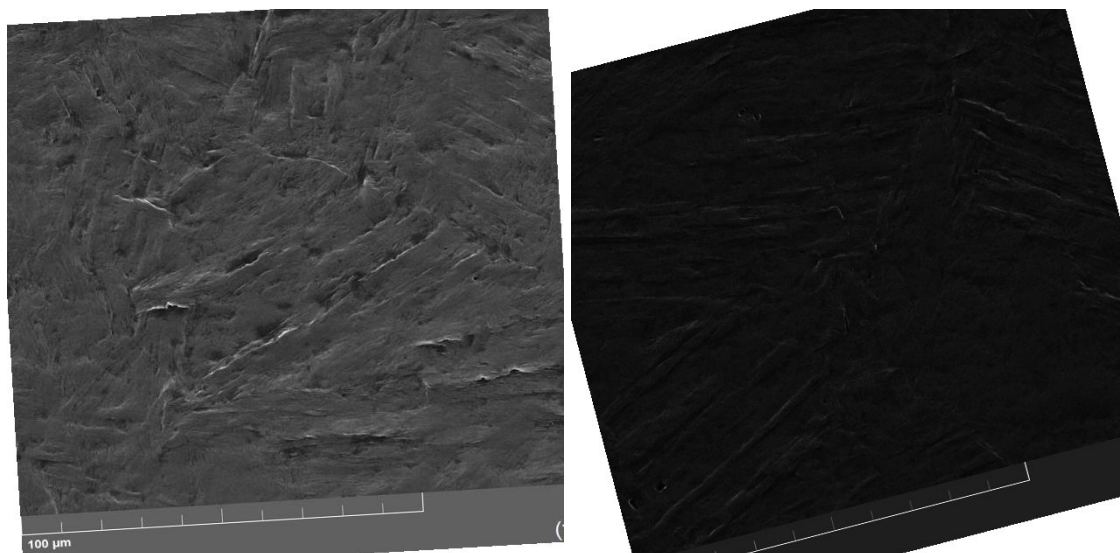


Figura 18. Análises de *MEV* das superfícies da amostra revenida, (a) não testada, e cavitada para os tempos de: (b) 2, (c) 5, (d) 10, (e) 20 e (f) 40 min; e para amostra temperada nos tempos de: (e') 20 e (f') 40 min. [Fonte: Autor, 2021].

Para finalizar, a partir dos resultados aqui obtidos, pode-se afirmar que a degradação da superfície, sob cavitação, está principalmente relacionada a matriz  $\alpha'$  do material, uma vez que a maior parte de  $\gamma_{REV}$  ou mesmo toda a  $\gamma_{REV}$  foi transformada antes de iniciar os estágios de perda de massa e, portanto, processo de fratura por fadiga ocorreu na superfície estudada. Além disso, mesmo sendo a cavitação em materiais metálicos um fenômeno de fadiga muito bem estabelecido, aqui pode-se afirmar que a  $\gamma_{REV}$  é responsável por diminuir a dureza do aço na condição revenida, bem como indiretamente retardar o período de incubação do aço, quando comparado para a condição temperada. No primeiro caso, uma menor dureza é esperada para o aço, como um todo, visto que  $\gamma_{REV}$  é menos dura que a  $\alpha'$ . No segundo caso, o possível retardo do período de incubação, comparado com a dureza inferior das amostras revenidas, seria devido ao processo de transformação induzida por deformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ , que não ocorre para uma completa microestrutura martensítica. Assim, a maior resistência à erosão por cavitação das amostras temperadas (ver Figura 17 (a)), apresentando microestrutura totalmente martensítica, está diretamente relacionada apenas a dureza do material.

No anexo I, Figura 22, estão inseridas as demais micrografias de *MEV* do aço CA6NM “como temperado” e “como revenido” que foram realizadas, focando nos três estágios/períodos principais da curva de perda de massa cumulativa em função do tempo de ensaio, sendo eles, conforme já mencionado anteriormente: incubação, aceleração e taxa de erosão máxima.

#### 4.2.2 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 304

Na Figura 19 (a) são apresentados os resultados de perda de massa cumulativa em função do tempo de teste do aço 304 como solubilizado. Resultados obtidos indicam que o *PI* é de 3 h, o *PIN* de ~3,5 h e o *MER* de 1,6 mg h<sup>-1</sup>. Na Tabela 4 do Anexo II do presente trabalho estão inseridos de maneira detalhada os principais parâmetros da curva de cavitação do aço 304, e que são eles: *PMC*, *AER* e *PME*. Adicionalmente, para analisar as características de transformação de fase, a evolução do conteúdo da fase  $\gamma$  na amostra de estudo sob esforços de cavitação é mostrada na Figura 19 (b, c). Na Figura 19 (b) são apresentados os padrões de *DRX* dentro da área cavitada, enquanto que na Figura 19 (c) são mostradas a evolução da fração volumétrica estimada de  $\gamma$  dentro e fora da área cavitada, ambas como função do tempo de teste de cavitação. Resultados da área cavitada indicam que a fração transformada depende fortemente do tempo de teste, desde que ocorre aumento da fração de  $\alpha'$  formada na área cavitada em função do aumento do tempo de cavitação (ver Figura 19 (b, c)), até que seja atingido o limite de transformação da superfície analisada (ver Figura 19 (d)). Quando o tempo de teste de cavitação atinge 180 min, a capacidade de transformação é finalizada, de modo que a fração volumétrica de  $\gamma$  praticamente alcança um valor constante de ~11% para maiores tempos de teste (entre 180-900 min), que resulta na formação de uma fração total de  $\alpha'$  de ~89% na área cavitada. Importante salientar, que desse total de ~89% de martensita, ~82% foi relativo aos esforços de cavitação e ~7% relacionado a condição inicial da superfície como polida antes do processo de cavitação. Por outro lado, como esperado, fora da área cavitada (padrões de *DRX* não apresentados), a fração de  $\gamma$  permaneceu inalterada para todos os tempos de teste, valor este de ~93% (ver Figura 19 (c)). No anexo II do presente trabalho, Figura 23 (a) e (b), podem ser observados os resultados obtidos via análise de seção transversal, por microscopia ótica e dureza, de uma amostra do aço 304 cavitado por 30 min. Resultados iniciais foram promissores, porém, o foco principal do presente trabalho foi analisar o tempo e a profundidade de transformação de fase (austenita→martensita) sob esforços de cavitação, através de análises de *DRX*, de modo que foi sugerido para trabalhos futuros (conforme será visto adiante) que diferentes tempos de cavitação sejam estudados em perfil, com o objetivo de determinar a efetiva profundidade de deformação do aço inoxidável austenítico, tanto relacionado ao processo de transformação de fase quanto devido à própria deformação da matriz austenítica.

Interessante observar que o pico de difração da martensita  $\varepsilon$  de baixa intensidade ( $2\theta \approx 47^\circ$ ), que parece crescer em intensidade para tempos de teste de até 80 min, também é evidenciado nas análises de *DRX* (ver Figura 19 (b)). De acordo com a ref. [82], dependendo do nível de deformação na superfície do aço 304 dois tipos distintos de martensita,  $\alpha'$  e/ou  $\varepsilon$ , podem ser formadas a partir da transformação martensítica induzida por deformação ao longo de linhas de deslizamento. Essa fração de  $\varepsilon$  aumenta com o acréscimo de deformação plástica até um valor máximo e, em seguida, diminui gradualmente devido a transformação para  $\alpha'$  [82]. Note que para tempos superiores a 80 min, a intensidade do pico da martensita  $\varepsilon$  diminui claramente, não sendo mais detectada dentro da área cavitada após 120 min de tempo de teste, após o qual, a transformação observada é relacionada apenas a  $\gamma \rightarrow \alpha'$ . A formação da martensita  $\varepsilon$  sob esforços de cavitação também foi observada por Iyer [7], para o aço 304L, o qual é praticamente a mesma liga estudada aqui, apenas diferindo no teor de C, que é menor em relação ao grau “padrão” do 304 propriamente dito, confirmando que o processo de cavitação pode gerar níveis de tensões que possibilitam a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$  e/ou  $\varepsilon$ . Cabe ressaltar, que foi confirmado por Yun et al. [24] que quando a martensita  $\varepsilon$  se formou na vizinhança dos contornos de grãos e a martensita  $\alpha'$  dentro dos grãos, a resistência à erosão por cavitação foi melhorada significativamente, e que permite supor que a resistência à erosão por cavitação aumenta quando da presença de ambas martensitas  $\alpha'$  e  $\varepsilon$  na microestrutura, e que ocorre para o aço 304 aqui analisado sob esforços de cavitação. Detalhes da formação da martensita induzida por deformação,  $\varepsilon$  e  $\alpha'$ , que pode ser originada da sobreposição/agrupamento de falhas de empilhamento e limites de grãos de  $\gamma$ , podem ser encontradas nas refs. [5, 7, 19, 24, 82, 86].

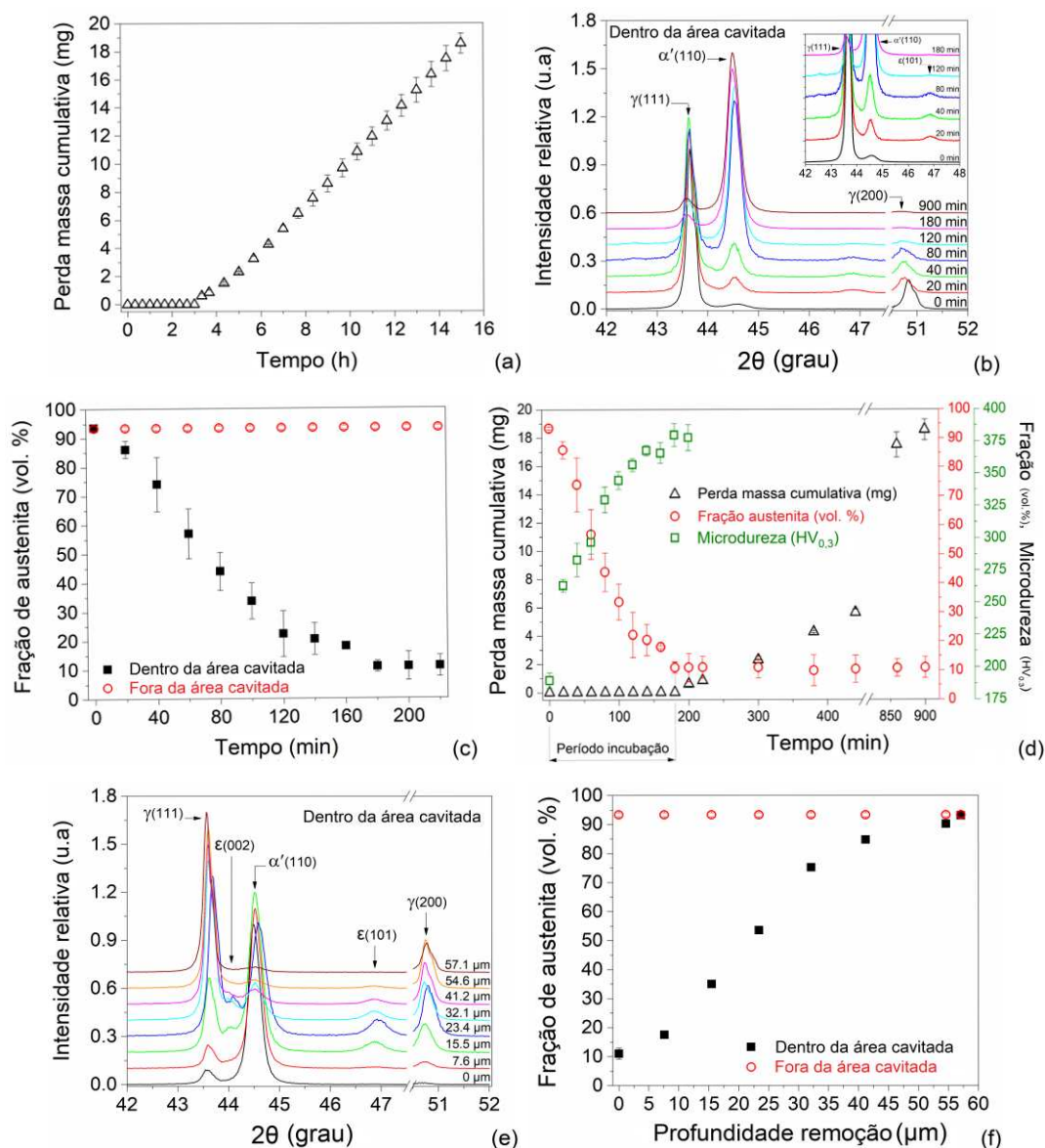


Figura 19. Caracterização das superfícies estudadas para o aço 304: (a) Perda de massa cumulativa em função do tempo de teste de cavitação para amostras do aço 304 “como solubilizado”; (b) Padrões de *DRX* obtidos dentro da área cavitada; (c) Evolução estimada da fração de  $\gamma$  dentro e fora da área cavitada em função do tempo de teste de cavitação; (d) Comparação de dados de perda de massa cumulativa (a partir de (a)) e fração estimada de  $\gamma$  e microdureza de superfície dentro da área cavitada (a partir de (c)) ao longo do *PI* e início do período de aceleração; e (e, f) Idêntico ao (b) e (c), mas agora para a mesma superfície da amostra testada por 180 min (a partir de (b)) submetido a etapas de polimento controladas, mostrando o respectivo resultado em função da profundidade de remoção de material. [Fonte: Autor, 2021].

Considerando os resultados apresentados na Figura 19 (d), é possível afirmar que nenhuma perda de massa ocorre até que toda a transformação seja concluída, coincidindo assim com o *PI* do aço 304 sob esforços de cavitação. Isso significa que a fração de  $\gamma$  restante, de ~11% na área cavitada, e que se mantém inalterada até o final do tempo de teste (900 min), perdeu toda a sua capacidade de acomodar a expansão volumétrica esperada para a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$  (expansão de 4%, já citada para o aço CA6NM). Importante mencionar a diferença significativa para a máxima fração transformada obtida aqui (~82% de  $\alpha'$  sob esforços de cavitação) com aqueles iguais ou inferiores a 6,5%, obtidos por Park et al. [20] para diferentes ligas austeníticas estudadas. Na verdade, aqui, o teste de cavitação é realizado em aço inoxidável austenítico, enquanto que na ref. [20], o teste foi realizado em ligas austeníticas não inoxidáveis. Neste caso, um número aberto de possibilidades para explicar a grande diferença de comportamento nestas frações de martensita transformadas poderiam ser apontadas, como a resistência à corrosão, que mostra-se significativamente importante aqui, evidenciando a forte diferença na resposta de sinergia cavitação-corrosão para o aço inoxidável e aços não inoxidáveis de alto Cr da presente comparação. Outras possibilidades que são distintas entre os aços é a capacidade de endurecimento e o nível de *EFE*, que são diretamente relacionados às suas composições químicas. Como exemplo, estimando a *EFE* a partir da Equação 3, para duas composições diferentes, uma relacionada ao aço 304 usado aqui neste trabalho (18,73Cr-7,96Ni-0,08C) e o outro (Fe-10Cr-10Ni-0,3C), de uma liga estudada na ref. [20], valores da ordem de 18,6 e 36,5 mJ/m<sup>2</sup> são obtidos, respectivamente. De acordo com estes valores, é possível concluir que quanto menor o conteúdo de C, menor é a *EFE* de uma liga específica, bem como, supostamente, maior será a fração transformada (austenita  $\rightarrow$  martensita). Está hipótese é corroborada pela elevada fração volumétrica de martensita formada para o aço 304 deste estudo, ~82%, devido esforços de cavitação. Recentemente, foi mostrado que para a liga austenítica Fe71.6Cr20Ni8.4 no estado paramagnético, o C aumenta a *EFE* em ~100 mJ/m<sup>2</sup> wt. %<sup>-1</sup>, sendo que para ligas de Fe no estado não magnético, o C aumenta a *EFE* em ~333 mJ/m<sup>2</sup> wt. %<sup>-1</sup> [127]. Cabe ressaltar, que o baixo valor de *EFE* do aço 304 deste estudo, também pode ter colaborado para elevadas taxas de transformação ao longo do tempo de transformação (austenita  $\rightarrow$  martensita), características que serão discutidas no decorrer deste tópico. Importante trabalho neste contexto de volume transformado foi elaborado por Zhang et al. [113], referente ao processo de cavitação do aço 304, após Santos<sup>b</sup> et al. [53], no qual foi relatado que o volume de martensita transformado chegou a 72,3% com 5 h, porém,

este valor diminuiu para 43,5% com 10 h, devido acúmulo de deformação plástica até determinado momento e, em seguida, resultou na remoção da fase martensita da superfície de análise. Considerando novamente a *EFE*, com base na Equação 3, o valor obtido para o aço 304 do estudo elaborado por [113] foi de  $\sim 20,1 \text{ mJ/m}^2$ , contribuindo para a hipótese de que uma menor *EFE* possibilita uma maior fração volumétrica transformada (austenita  $\rightarrow$  martensita) e, conseqüentemente, contribui para o aumento de resistência do material sob esforços de cavitação. Neste contexto, é possível dizer que o aço 304 deste estudo apresenta maior resistência à erosão por cavitação que o aço utilizado pela ref. [113] devido às características específicas de transformação como, por exemplo, a menor *EFE* que favoreceu a formação de dois tipos de martensita na área cavitada ( $\alpha'$  e  $\epsilon$ ), e também possibilitou um processo contínuo de transformação ao longo do tempo de cavitação.

Na Figura 19 (d) também são mostrados de forma comparativa a evolução da dureza da superfície de análise, obtidas na área cavitada, com a respectiva fração de  $\gamma$  e valores de perda de massa cumulativa em função do tempo de teste. O aumento contínuo dos valores de dureza até 180 min de tempo de teste, associado com a diminuição das frações de  $\gamma$ , e não efetiva perda de massa, confirmam que a superfície exposta a cavitação foi continuamente fortalecida (mecanismo de aumento de resistência) através do processo de encruamento e de transformação de fase induzida por esforços de deformação. Observe que como a superfície do material teve sua fração de  $\gamma$  transformada de  $\sim 93\%$  para o valor “residual” específico de  $\sim 11\%$ , sua dureza foi alterada de  $\sim 190$  para  $\sim 380 \text{ HV}_{0,3}$ , em uma relação muito alta de taxa de transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , no caso presente, que foi de  $\sim 0,45\% \text{ min}^{-1}$ . Para fins de comparação, considerando o exemplo da liga Fe–10Cr–10Ni–0.3C estudada na ref. [20], a taxa de transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$  foi  $\sim 0,013\% \text{ min}^{-1}$ , portanto, da ordem de 35 vezes menor do que o observado para o aço AISI 304 estudado aqui. Importante ressaltar, com base nos valores medidos de microdureza dentro da área cavitada (Figura 19 (d)), que o  $F_{mat}$  foi 2, corroborando para que a *REC* possa ser melhorada. Então, para o aço 304 os valores de *REC* teórico (Equação 4) e experimental (Equação 7) foram de 0,4 e 0,95 h  $\mu\text{m}^{-1}$ , respectivamente. Conforme já relatado anteriormente para o aço CA6NM, essa discrepância de valores entre *REC* teórico e experimental está diretamente relacionado ao processo de transformação de fase, de modo que quando ocorre na superfície de análise o  $F_{mat}$  tende a ser maior que 1, e no caso do aço 304 deste estudo esse valor calculado foi de 2, que comprova a elevada capacidade de transformação martensítica do material. Porém, o  $F_{mat}$  deve ter sido superior a 2,

hipótese advinda da elevada fração volumétrica transformada de martensita ( $\sim 82\%$ ), no entanto, não foi identificado esse valor superior de  $F_{mat}$  devido carga aplicada nas medidas de dureza ter sido elevada, acarretando desta maneira perda de sensibilidade do efetivo aumento de dureza na superfície cavitada. Desta forma, conforme já relatado anteriormente para o aço CA6NM, os resultados aqui obtidos estão de acordo com os apresentados por Hattori e Ishikura [17], e que também são correlacionados com os resultados encontrados por Heathcock et al. [5], principalmente com relação as características de deformação da superfície, vinculada ao processo de transformação (austenita  $\rightarrow$  martensita), e que é primordial para definir o comportamento do aço 304 deste estudo sob esforços de cavitação. No anexo II, Tabela 5, são apresentados os valores resumidos do aço 304 no que diz respeito ao  $PI$ ,  $PIN$ ,  $MER$  e  $REC$  teórico e experimental.

Na Figura 19 (e, f), que compreende a segunda parte deste estudo, são apresentados os resultados obtidos a fim de determinar a profundidade máxima em que a transformação ocorreu na matriz austenítica do aço sob esforços de cavitação. Para este propósito, a mesma superfície da amostra testada por 180 min caracterizada na Figura 19 (b) foi utilizada. Os resultados indicam que a intensidade do picos  $\gamma(111)$  e  $\gamma(200)$  aumentam quando a profundidade de remoção de material torna-se maior, e quando a profundidade alcança aproximadamente  $57\text{ }\mu\text{m}$ , a constituição da superfície analisada ficou “livre” dos esforços de cavitação, retornando à sua constituição original, compreendendo  $\sim 93\%$  de  $\gamma$  e  $\sim 7\%$  de  $\alpha'$ . Também deve ser observado que existem dois picos da martensita  $\epsilon$  que estão presentes em alguns padrões de  $DRX$  observados na Figura 19 (f). Para o pico  $\epsilon(002)$ , indícios de sua presença foram detectadas numa profundidade de  $\sim 15,5\text{ }\mu\text{m}$ , de modo que com o aumento da profundidade removida a intensidade do pico aumenta até  $\sim 32,1\text{ }\mu\text{m}$ , e depois é reduzido, de modo que seu desaparecimento é total numa profundidade de  $\sim 54,6\text{ }\mu\text{m}$ . Por outro lado, o pico  $\epsilon(101)$  aumentou até uma profundidade de  $\sim 23\text{ }\mu\text{m}$ , atingindo sua intensidade máxima nesta profundidade, e desaparecendo em uma profundidade de  $\sim 57\text{ }\mu\text{m}$  (ver Figura 19 (f)). Em outras palavras, os resultados da Figura 19 (e, f) provam que, na profundidade de  $\sim 57\text{ }\mu\text{m}$ , os efeitos de tensão e deformação promovidos pelos pulsos de onda de choque de alta intensidade devido a microjatos colidindo com a superfície do material sob esforços de cavitação foi completamente suprimida, trazendo de volta à microestrutura original da condição estudada. Cabe ressaltar, que os pulsos de onda de choque são elevados o suficiente para proporcionar a formação de duas martensitas ( $\alpha'$  e  $\epsilon$ ) na superfície deformada, e considerando a profundidade total de transformação ( $0\text{-}57\text{ }\mu\text{m}$ ) é possível dizer que no

mínimo entre ~15,5 e ~57  $\mu\text{m}$  as duas estruturas martensíticas corroboram para a absorção de energia dos esforços de cavitação. Importante lembrar, conforme já relatado para o aço CA6NM, que a profundidade do feixe de raios-X, empregados na técnica de *DRX* na configuração  $\theta$ - $2\theta$  usada aqui, pode variar na faixa de 2–4  $\mu\text{m}$ , e os resultados aqui apresentados são fortemente dependentes do método de análise semiquantitativa adotada neste trabalho.

Finalmente, análises de *MEV* da superfície não testada e cavitada por tempos de 20, 40, 60, 120 e 180 min são mostrados na Figura 20 (a-f), com o objetivo de caracterizar as principais mudanças na morfologia da superfície devido à cavitação em todo o *PI* do aço estudado. Na Figura 20 (a) é mostrado o aspecto suave/liso (sem ondulações) da superfície estudada obtida por polimento antes do teste de cavitação. Para as superfícies testadas de cavitação (Figura 20 (b)-(f)), em geral, com o aumento do tempo de teste, a deformação da superfície torna-se mais pronunciada, sendo caracterizada pelo aumento da densidade de linhas de deslizamento dentro dos grãos bem como a formação de pequenas cavidades (as quais a partir daqui passam a ser denominadas ‘*pits*’) e ondulações. A formação de  $\alpha'$  tipo massiva ou ripa, típico para aços de baixo teor de C [128], caracterizado pelo aumento da densidade de agulhas numa estrutura de superfície de deslizamento muito fino é evidenciado na Figura 20 (e), que é corroborado pelo aumento de dureza em todo *PI*. Todas essas características de comportamento confirmam que o mecanismo de aumento de resistência (transformação de fase) é eficiente para melhorar a resistência à erosão por cavitação do aço estudado. Em adição, a superfície testada por 120 min, Figura 20 (e), também mostra aumento do número de ‘*pits*’ formados, que são preferencialmente nucleados nos contornos de grãos austeníticos, e assim tendem a apresentar maior deterioração do que o interior dos grãos, indicando claramente que a capacidade de transformação foi encerrada para tempos de teste mais longos, conforme observado para 180 min de superfície testada (ver Figura 20 (f)). Neste caso, a fração de transformação efetiva  $\gamma \rightarrow \alpha'$  para as superfícies testadas para tempos de 20, 40, 60, 120 e 180 min foi ~7 (Figura 20 (b)), ~19 (Figura 20 (c)), ~36 (Figura 20 (d)), ~71 (Figura 20 (e)) e ~82 vol. % (Figura 20 (f)), respectivamente. Observe que para estimar a fração de transformação efetiva (ou a fração  $\alpha'$  real formada sob cavitação) para cada tempo de teste considerado, o respectivo valor da fração de  $\gamma$  indicado na Figura 19 (d) foi subtraído de 100%, resultando na fração  $\alpha'$  total, e cujo valor foi também subtraído de 7% (este se refere à fração  $\alpha'$  originada do polimento da superfície, antes do teste).



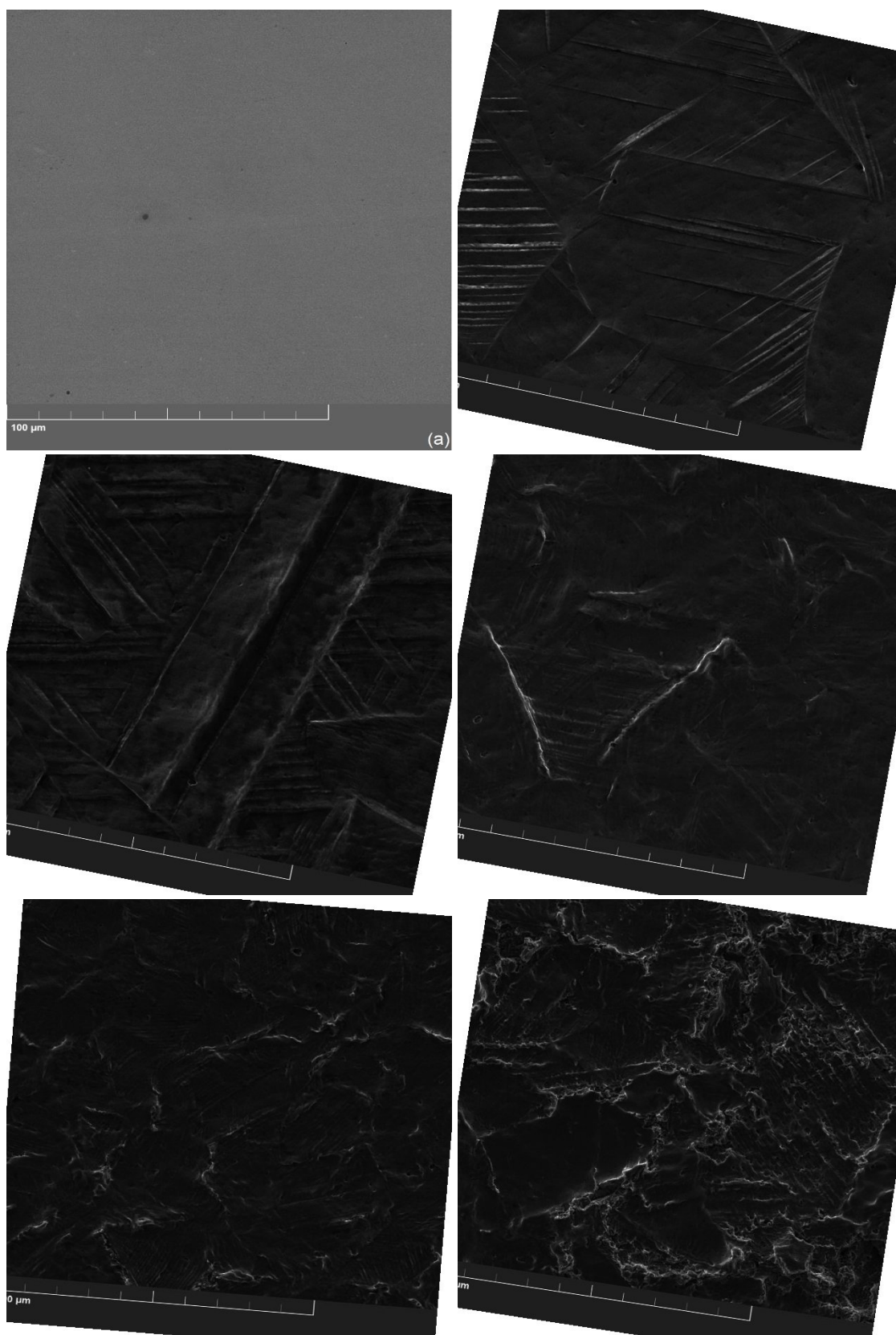


Figura 20. Análises de *MEV* das superfícies para: (a) superfície não cavitada; e superfícies testadas para tempos de (b) 20; (c) 40; (d) 60; (e) 120; e (f) 180 min. [Fonte: Autor, 2021].

A partir das estimativas realizadas acima, referentes a fração de transformação efetiva  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , a taxa de transformação média (não instantânea)  $\gamma \rightarrow \alpha'$  em função do tempo de teste, ao longo de todo *PI*, indicam valores crescentes no intervalo de ~0,35, 0,50 e 0,60 entre 20, 40 e 60 min, respectivamente, mantendo-se neste nível máximo de ~0,60 entre 60-120 min, e diminuindo na faixa de ~0,60–0,45% min<sup>-1</sup> entre 120-180 min. Essa variação na taxa de transformação ao longo do *PI* faz sentido, devido às fortes diferenças nas propriedades mecânicas das fases  $\gamma$  e  $\alpha'$ , e que são continuamente alteradas suas respectivas frações (vol. %) na superfície estudada devido ao processo de transformação. Neste caso, inicialmente, a maior parte do fluxo de energia da cavitação transferido para a superfície encontra  $\gamma$  que é uma fase dúctil (a dureza da superfície da amostra livre de deformação foi de ~190  $HV_{0,3}$ ), e ao longo do processo de cavitação a fase  $\gamma$  é continuamente transformada (induzida por deformação) em  $\alpha'$ , que é muito dura e pouco dúctil (superfície com um total formado de ~89% de  $\alpha'$ , apresentando dureza de 380  $HV_{0,3}$ , o dobro de sua dureza superficial livre de tensão), o que explica a variação da taxa de transformação apresentada. O aspecto da morfologia da superfície no final do estágio de incubação, iniciando o estágio de aceleração (ver Figura 20 (f)), sob esforços de cavitação, está de acordo com os resultados da ref. [5], em que, a remoção de material do aço 304 é iniciado e propagado a partir de deslizamento saliente e/ou degraus de contorno de macla e contornos de grãos, sendo que este modo de erosão em estágio inicial é típico de ligas com baixa *EFE*.

No anexo II, Figura 24, estão inseridas as demais micrografias realizadas de *MEV* do aço 304, focando nos três estágios/períodos principais da curva de perda de massa cumulativa em função do tempo de ensaio.

## 5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho mostra como o comportamento à erosão por cavitação das superfícies aqui estudadas dos aços CA6NM e 304, de acordo com a norma ASTM G32-10, são influenciadas pelo comportamento de suas fases martensita ( $\alpha'$ ) e austenita ( $\gamma$ ), quando submetidas à esforços de cavitação. As principais conclusões desta tese, para as condições de estudo aqui realizadas, são:

- O comportamento das fases  $\alpha'$  e  $\gamma$  sob esforços de cavitação influencia diretamente a transição entre os estágios de incubação e aceleração dos aços inoxidáveis martensítico e austenítico aqui estudados;
- A presença da fase  $\gamma_{REV}$  no aço CA6NM “como revenido” (relativamente mais macio) desempenha um papel importante no *PI* deste material, por “retardar” sua transição entre a incubação e a aceleração, transição esta que seria esperada ocorrer para um tempo relativamente menor, devido à sua menor dureza, comparativamente ao que foi obtido por este mesmo aço enquanto como-temperado (pela sua maior dureza), considerando que ambas as condições aqui estudadas resultaram em perda de massa efetiva (início da aceleração) apenas a partir de 120 min;
- O *PI* do aço CA6NM como revenido é dividido em duas partes, sendo o seu *PI* I principalmente relacionado à transformação induzida por deformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  e o *PI* II principalmente relacionado à deformação da fase  $\alpha'$ , quando, somente após cessadas a capacidade da fase  $\gamma_{REV}$  de se transformar (evidenciado ao longo do primeiros 40 min, a partir da manutenção de 4%  $\gamma_{REV}$  não-transformada) e da matriz  $\alpha'$  de se deformar (transcorridos integralmente os 120 min do *PI* completo), atinge-se a transição entre incubação e aceleração;
- O *PI* do aço 304 é claramente definido pela transformação induzida por deformação  $\gamma \rightarrow \alpha'(\epsilon)$ , de modo que a sua transição entre incubação e aceleração somente ocorre após a referida transformação ter sido finalizada, o que foi observado para um tempo de ensaio de 180 min, ao se atingir uma fração efetiva total de fase  $\gamma$  transformada de 89% em volume (valor este que corresponde ao limite de transformação máximo observado para as condições aqui estudadas para este material), quando cessada a capacidade da fase  $\gamma$  de absorver a energia

fornecida pelos esforços da cavitação, através de sua transformação nas fases  $\alpha'(\varepsilon)$ ;

- O mecanismo de transformação de fase induzida por deformação  $\gamma \rightarrow \alpha'(\varepsilon)$  para o aço 304 parece claramente sobrepor-se ao conhecido efeito da dureza de um material na resistência à cavitação, ao menos no que se refere à obtenção de um *PI* maior, o qual foi de 180 min para o aço 304 “como solubilizado” (com uma menor dureza, no caso  $190 \pm 6 \text{ HV}_{0,3}$ ) quando comparado aos 120 min das duas condições estudadas para o aço CA6NM (“como temperada” e “como revenida”, ambas com maiores durezas, no caso  $390 \pm 10 \text{ HV}_{0,3}$  e  $300 \pm 20 \text{ HV}_{0,3}$ , respectivamente).
- A taxa de transformação média do aço CA6NM “como revenido” ao longo do seu *PI* é uma função do tempo de ensaio (ou do tempo de exposição da superfície aos esforços de cavitação). Este aço apresenta uma taxa máxima de transformação de  $\sim 2,65\% \text{ min}^{-1}$  entre 0-2 min de tempo de ensaio, a qual decai sistematicamente até atingir um valor nulo, para tempos de ensaio acima de 40 min;
- A taxa de transformação média para o aço 304 também varia ao longo do seu *PI*, crescendo sobre a faixa de 0,35, 0,50 e 0,60%  $\text{min}^{-1}$  entre 20, 40 e 60 min, respectivamente, mantendo-se num patamar máximo de  $\sim 0,60\% \text{ min}^{-1}$  entre 60-120 min e decrescendo sobre a faixa de  $\sim 0,60\text{--}0,45\% \text{ min}^{-1}$  entre 120-180 min;
- A grande diferença entre maior taxa de transformação observada no início do processo de cavitação para o aço CA6NM ( $\sim 2,65\% \text{ min}^{-1}$  entre 0-2 min de ensaio), quando comparada à maior taxa do aço 304 (a qual foi de  $\sim 0,60\% \text{ min}^{-1}$  entre 60-120 min), provavelmente está vinculada à menor *EFE* do material, a qual favorece o processo de formação da martensita, cujos valores são 14,3 e 18,6  $\text{mJ/m}^2$ , para os aços CA6NM e 304, respectivamente.
- A profundidade efetiva de transformação martensítica induzida por deformação pelos esforços de cavitação, pela primeira vez determinada para os aços aqui estudados, mostrou-se ser de  $\sim 57 \mu\text{m}$  para o aço 304 (transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'(\varepsilon)$ ), a qual foi praticamente três vezes maior que a profundidade alterada no aço CA6NM como revenido (transformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ ), a qual variou para a ordem de  $\sim 20\text{--}27 \mu\text{m}$ ; e
- A fratura por fadiga está presente na cavitação dos dois aços estudados. Para ambas as condições de estudo do aço CA6NM, a erosão da superfície por

cavitação é iniciada na fase  $\alpha'$ . Para o aço 304 a erosão é iniciada e propagada a partir das bandas de deslizamento salientes e/ou junto aos contornos de macla e contornos de grãos da fase  $\gamma$ .

Para finalizar, do ponto de vista tecnológico, a presença da fase austenita, tanto no aço CA6NM ( $\gamma_{REV}$ ) como no aço 304 ( $\gamma$ ) provou ser benéfica nestes aços quando submetidos ao ensaio de cavitação, uma vez que os esforços de cavitação, solicitando a superfície ensaiada, levam o processo de transformação de fase (austenita→martensita) induzida por deformação, associado à deformação da fase martensítica, a definir a transição entre a incubação e a aceleração, retardando, assim, o início do processo de perda de massa dos materiais aqui estudados.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como possíveis sugestões para trabalhos futuros, afim de aprimorar o conhecimento a respeito do processo de transformação de fase (austenita→martensita) como mecanismo de aumento de resistência sob esforços de cavitação, têm-se:

1. Definir um aço inoxidável martensítico que tenha a possibilidade, através do tratamento térmico de têmpera, de conter uma quantidade significativa de austenita retida ( $\gamma_{RET}$ ) na microestrutura, de modo a analisar a resposta dessa fase austenítica sob esforços de cavitação com relação ao tempo e profundidade de transformação de fase. Neste sentido, procurar-se-á finalizar os estudos iniciados para os aços 420 e 440C, já que apenas alguns resultados dos primeiros ensaios de caracterização microestrutural e de cavitação são apresentados na forma de anexos (conforme anexos III e IV, respectivamente), conforme já adiantado;
2. Utilizar a técnica de nitretação e cementação por plasma a baixa temperatura nos aços CA6NM, 304, assim como nos demais materiais inicialmente propostos no presente estudo, tais como o 420 e 440C, com o objetivo de formar diferentes fases na superfície tratada e analisar a resposta sob esforços de cavitação. Ênfase principal em estudar diferentes temperaturas, tempos, e mistura gasosa nos tratamentos termoquímicos, com foco em formar camadas que sejam principalmente formadas por austenita, no caso expandida por nitrogênio e/ou expandida por carbono, e analisar a resposta do processo de transformação de fase como mecanismo de aumento de resistência, sabendo que as propriedades dessas

fases formadas, enriquecidas com N/C intersticial, diferem em relação a austenita proveniente do tratamento térmico, pelo fato que ocorre alteração química da superfície pela introdução de elementos intersticiais, como nitrogênio e carbono. Neste caso, também analisar o tempo e a profundidade de transformação de fase em cada uma das superfícies formadas;

3. Utilizar diferentes técnicas de caracterização, além do *DRX*, microdureza e *MEV* que foram aplicados nesta pesquisa, tais como *DRX* de ângulo rasante, com o objetivo de determinar com maior precisão como pequenas alterações microestruturais podem atuar de maneira benéfica na resistência à erosão por cavitação. Importante que seja criado uma metodologia de caracterização, assim como foi feito no presente trabalho. Como técnicas, além da já citada, duas podem ser muito interessantes para este tipo de análise. As técnicas adicionais sugeridas são: microscopia de força magnética (*MFM*) e difração de elétrons retroespalhados (*EBS**D*);
4. Para o aço 304, que apresentou volume transformado (austenita→martensita) muito maior do que o aquele observado para o aço CA6NM, diferentes tempos de cavitação podem ser estudados em análises de perfis, de microscopia ótica e dureza (ver anexo II), com o objetivo de determinar a efetiva profundidade de deformação do aço austenítico, tanto relacionado ao processo de transformação de fase quanto devido à própria deformação da matriz austenítica. Neste contexto, para aços com pequeno volume transformado (austenita→martensita), como ocorre para o aço CA6NM aqui estudado, o perfil de dureza Vickers na escala nanométrica pode ser uma possibilidade de identificar o possível aumento de dureza logo abaixo da superfície cavitada;
5. E por fim, poderia ser aplicado outro tribossistema para analisar o processo de transformação de fase, e assim comparar com os resultados obtidos através dos esforços de cavitação. Aqui vale lembrar também que até o efeito sinérgico, cavitação-corrosão, pode ser realizado com o objetivo de analisar o processo de transformação de fase (austenita→martensita).

## REFERÊNCIAS

- [1] Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics, Editors: C. Tropea, A. L. Yarin, J. F. Foss, Springer Berlin Heidelberg, reprint, 2008.
- [2] F.G. Hammitt, N.R. Bhatt, Cavitation Damage Resistance of Hardened Steels, University of Michigan, Department of Mechanical Engineering (Cavitation and Multiphase Flow Laboratory), 1970, pp. 1–36.
- [3] J.H. Brunton, in: A.A. Fyall, R.B. King (Eds.), Proceedings of the Third International Conference on Rain Erosion and Associated Phenomena, vol. 821, Royal Aircraft Establishment, Farnborough, UK, 1970.
- [4] W. Kollek, L. Sitnik, Influence of the material properties upon liquid cavitation resistance, Materials and Corrosion, 32 (1981), pp. 7-12.
- [5] C.J. Heathcock, B.E. Protheroe, A. Ball, Cavitation erosion of stainless steels, Wear, 81 (1982), pp. 311-327, [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(82\)90278-2](https://doi.org/10.1016/0043-1648(82)90278-2).
- [6] A. Karimi, J.L. Martin, Cavitation erosion of materials, International Metals Reviews 31 (1986), 1-26, <https://doi.org/10.1179/imtr.1986.31.1.1>.
- [7] K.J.L. Iyer, The influence of ultrasonic vibrators on the austenite to martensite transformation in 304L stainless steel, Materials Letters, 6 (1988), n° 11-12, 413-417, [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(88\)90042-0](https://doi.org/10.1016/0167-577X(88)90042-0).
- [8] R.H. Richman, W.P. McNaughton, Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical properties of metals, Wear, 140 (1990), 63-82, [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(90\)90122-Q](https://doi.org/10.1016/0043-1648(90)90122-Q).
- [9] B. Vyas, I.L.H. Hansson, The cavitation erosion-corrosion of stainless steel, Corrosion Science, 30 (1990), 761-770, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90001-L](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90001-L).
- [10] R.F. Patella, J.-L. Reboud, A. Archer, Cavitation damage measurement by 3D laser profilometry, Wear 246 (2000) 59–67, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00446-4).
- [11] F. Wantang, Z. Yangzeng, H. Xiaokui, Resistance of a high nitrogen austenitic steel to cavitation erosion, Wear, 249 (2001), 788-791, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00811-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00811-0).
- [12] W. Liu, Y.G. Zheng, C.S. Liu, Z.M. Yao, W. Ke, Cavitation erosion behavior of Cr-Mn-N stainless steel in comparison with 0Cr13Ni5Mo stainless steel, Wear, 254 (2003), 713-722, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00128-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00128-5).
- [13] Z. Wang, J. Zhu, Effect of phase transformation on cavitation erosion resistance of some ferrous alloys, Materials Science Engineering A 358 (2003), 273-278, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00306-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00306-X).

- [14] Z. Wang, J. Zhu, Correlation of martensitic transformation and surface mechanical behavior with cavitation erosion resistance for some iron-based alloys, *Wear*, 256 (2004), 1208-1213, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2003.10.008>.
- [15] G. Bregliozzi, A. Di Schino, S.I.U. Ahmed, J.M. Kenny, H. Haefke, Cavitation wear behavior of austenitic stainless steels with different grain sizes, *Wear*, 258 (2005), 503-510, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.03.024>.
- [16] S. Hattori, T. Ogiso, Y. Minami, I. Yamada, Formation and progression of cavitation erosion surface long exposure, *Wear*, 265 (2008), 1619-1625, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.03.012>.
- [17] S. Hattori, R. Ishikura, Revision of cavitation erosion database and analysis of stainless steel, *Wear*, 268 (2010), 109-116, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.07.005>.
- [18] S.F. Brunatto, A.N. Allenstein, C.L.M. Allenstein, A.J.A. Buschinelli, Cavitation erosion behaviour of niobium, *Wear*, 274-275 (2012), 220-228, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.09.001>.
- [19] J.K. Choi, A. Jayaprakash, G.L. Chahine, Scaling of cavitation erosion progression with cavitation intensity and cavitation source, *Wear*, 278-279 (2012), 53-61, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.01.008>.
- [20] M.C. Park, K.N. Kim, G.S. Shin, S.J. Kim, Effects of strain induced martensitic transformation on the cavitation erosion resistance and incubation time of Fe-Cr-Ni-C alloys, *Wear*, 274-275 (2012), 28-33, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.08.011>.
- [21] M.C. Park, G.S. Shin, J.Y. Yun, J.H. Heo, D.I. Kim, S.J. Kim, Damage mechanism of cavitation erosion in austenite→martensite phase transformable Fe-Cr-C-Mn/Ni alloys, *Wear*, 310 (2014), 27-32, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.12.015>.
- [22] M. Dular, M. Petkovsek, New insights into the mechanisms of cavitation erosion, *Journal of Physics*, 656 (2015), 1-4, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/656/1/012046>.
- [23] A. Selokar, U. Prakash, D.B. Goel, B.V. Manojkumar, Cavitation erosion and solid particle erosion behavior of a nitrogen alloyed austenitic stainless steel, *ISIJ International*, 55 (2015), 1123-1130, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.1123>.
- [24] J.Y. Yun, G.S. Shin, M.C. Park, H.S. Lee, W.S. Kang, Effect of strain-induced  $\epsilon$  to  $\alpha'$ -martensitic transformation on cavitation erosion resistance in austenite Fe-Cr-MnFe-Cr-C-MnTi alloys, *Wear*, 338-339 (2015), 379-384, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.04.009>.
- [25] P. Niederhofer, F. Pohl, K. Geenen, S. Huth, W. Theisen, Influence of crystallographic orientation on cavitation erosion resistance of high interstitial CrMnCN austenitic stainless steels, *Tribology International*, 95 (2016), 66-75, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.002>.



- [26] P. Niederhofer, L. Richrath, S. Huth, W. Theisen, Influence of conventional and powder-metallurgical manufacturing on the cavitation erosion and corrosion of high interstitial CrMnCN austenitic stainless steels, *Wear*, 360-361 (2016), 67-76, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.04.017>.
- [27] D.G. Li, D.R. Chen, P. Liang, Enhancement of cavitation erosion resistance of 316L stainless steel by adding molybdenum, *Ultrasonics Sonochemistry*, 35 (2017), 375-381, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.015>.
- [28] B.K. Sreedhar, S.K. Albert, A.B. Pandit, Cavitation damage: theory and measurements – a review, *Wear* 372–373 (2017) 177–196, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.009>.
- [29] K.H. Lo, C.T. Kwok, K.Y. Wang, W. Ai, Implications of solution treatment on cavitation erosion and corrosion resistances and synergism of austenitic stainless steel, *Wear*, 392-393 (2017), 159-166, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.09.024>.
- [30] Y. Qiao, J. Chen, H. Zhou, Y. Wang, Q. Song, H. Li, Effect of solution treatment on cavitation erosion behavior of high-nitrogen austenitic stainless steel, *Wear*, 424-425 (2019), 70-77, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.098>.
- [31] B.S. Mann, Boronizing of cast martensitic chromium nickel stainless steel and its abrasion and cavitation-erosion behavior, *Wear*, 208 (1997), 125-131, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07374-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07374-7).
- [32] C.T. Kwok, H.C. Man, F.T. Cheng, Cavitation erosion and pitting corrosion behavior of laser surface-melted martensitic stainless steel UNS S42000, *Surface and Coatings Technology*, 126 (2000), 238-255, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00533-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00533-8).
- [33] K.H. Lo, F.T. Cheng, C.T. Kwok, H.C. Man, Effects of laser treatments on cavitation erosion and corrosion of AISI 440C martensitic stainless steel, *Materials Letters*, 58 (2003), 88-93, [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00421-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00421-X).
- [34] K.H. Lo, F.T. Cheng, H.C. Man, Laser transformation hardening of AISI 440C martensitic stainless steel for higher cavitation erosion resistance, *Surface and Coatings Technology*, 173 (2003), 96-104, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00347-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00347-5).
- [35] J.F. dos Santos, C.M. Garzón, A.P. Tschiptschin, Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding, *Materials Science and Engineering A*, 382 (2004), 378-386, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.003>.
- [36] A.N. Allenstein, C.M. Lepienski, A.J.A. Buschinelli, S.F. Brunatto, Plasma nitriding using high H<sub>2</sub> content gas mixtures for a cavitation erosion resistant steel, *Applied Surface Science*, 277 (2013), 15-24, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.055>.
- [37] L.A. Espitia, L. Varela, C.E. Pinedo, A.P. Tschiptschin, Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel, *Wear*, 301 (2013), 449-456, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.12.029>.

- [38] M. Hajian, A. Abdollah-zadeh, S.S. Rezaei-nejad, H. Assadi, S.M.M. Hadavi, K. Chung, M. Shokouhimehr, Improvement in cavitation erosion resistance of AISI 316L stainless steel by friction stir processing, *Applied Surface Science*, 308 (2014), 184-192, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.132>.
- [39] A.N. Allenstein, C.M. Lepienski, A.J.A. Buschinelli, S.F. Brunatto, Improvement of the cavitation erosion resistance for low-temperature plasma nitrided CA-6NM martensitic stainless steel, *Wear*, 309 (2014), 159-165, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.11.002>.
- [40] B. Kishor, G.P. Chaudhari, S.K. Nath, Cavitation erosion of thermomechanically processed 13/4 martensitic stainless steel, *Wear*, 319 (2014), 150-159, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.07.024>.
- [41] R. Kertscher, J.M. de Moraes, S. Henke, A.N. Allenstein, R.H. Gonçalves e Silva, J.C. Dutra, S.F. Brunatto, First results of cavitation erosion behavior of plasma nitrided niobium: Surface modification, *Materials Research* 18 (2015) 1242-1250, <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.027515>.
- [42] L.A. Espitia, H. Dong, X.Y. Li, C.E. Pinedo, A.P. Tschiptschin, Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel, *Wear*, 332-333 (2015), 1070-1079, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.009>.
- [43] K. Selvam, P. Mandal, H.S. Grewal, H.S. Arora, Ultrasonic cavitation erosion-corrosion behavior of friction stir processed stainless steel, *Ultrasonics Sonochemistry*, 44 (2018), 331-339, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.041>;
- [44] X. Jiang, N. Overman, N. Canfield, K. Ross, Friction stir processing of dual certified 304/304L austenitic stainless steel for improved cavitation erosion resistance, *Applied Surfaces Science*, 471 (2019), 387-393, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.177>.
- [45] F. da S. Severo, C.J. Scheuer, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto, Cavitation erosion resistance enhancement of martensitic stainless steel via low-temperature plasma carburizing, *Wear*, 428-429 (2019), 162-166, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.03.009>.
- [46] K. Selvam, J. Saini, G. Perumal, A. Ayyagari, R. Salloom, R. Mondal, S. Mukherjee, H.S. Grewal, H.S. Arora, Exceptional cavitation erosion-corrosion behavior of dual-phase bimodal structure in austenitic stainless steel, *Tribology International*, 134 (2019), 77-86, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.01.018>.
- [47] K.A. Chandler, *Marine and Offshore Corrosion*, Butterworth, London, UK, 1985.
- [48] I.J. Karassik, T. McGurie, *Centrifugal Pumps*, 2nd ed., Chapman & Hall, USA, 1998.
- [49] J.P. Franc, J.M. Michel, *Fundamentals of Cavitation: Fluid Mechanics and Its Applications*, Klumer Academic Publishers, Dordrecht, NL, 2004.

- [50] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, *Engineering Tribology*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, USA, 2005.
- [51] C.J. Lippold, D.J. Kotecki, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2005.
- [52] L.L. Santos, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto, Behavior of the reversed austenite in CA-6NM martensitic stainless steel under cavitation, *Wear* 454–455 (2020) 203322. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203322>.
- [53] L.L. Santos<sup>b</sup>, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto, Direct correlation between martensitic transformation in solution-treated AISI 304 austenitic stainless steel cavitation, *Wear* 462-463 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203522>.
- [54] ASTM International, ASTM G32-10, Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus, 2010.
- [55] E. Folkhard, *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Springer-Verlag Wien, New York, USA, 1988.
- [56] ASM International, *Handbook, Corrosion: Materials*, V. 13(B), 2005.
- [57] S.H. Salleh, M.Z. Omar, J. Syarif, M.J. Ghazali, S. Abdullah, Z. Sajuri, Investigation of microstructures and properties of 440C martensitic stainless steel, *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 4(2) (2009), pp.123-126.
- [58] S.H. Salleh, M.N. Derman, M.Z. Omar, J. Syarif, S. Abdullah, Microstructure and properties of heat-treated 440C martensitic stainless steel, *Defect and Diffusion Forum*, 334-335 (2013), 105-110, doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.334-335.105.
- [59] A.N. Isfahany, H. Saghafian, G. Borhani, The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI 420 martensitic stainless steel, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011), 3931-3936, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.174>.
- [60] ASM International, *Specialty Handbook, Stainless Steel*, 2nd ed., 1996.
- [61] V. Chiaverini, *Aços-Carbono e Aços-Liga*, Associação Brasileira de Metais, 1971.
- [62] H.J. Niederau, State of development of soft martensitic stainless chromium-nickel steels, 119<sup>th</sup> General Session of the Materials Committee of VDEh, 1977, pp. 1-8.
- [63] A.L.C. Silva, P.R. Mei, *Aços e Ligas Especiais*, 2nd ed., Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.
- [64] K.-E. Thelning, *Steel and its Heat Treatment*, 2nd ed., Butterworth & Co., London, 1984.

- [65] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 3rd ed., CRC Press Taylor and Francis Group, New York, USA, 2009.
- [66] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering R*, 65 (2009), 39–104, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.03.001>.
- [67] D.H. Jack, K.H. Jack, Invited review: Carbides and nitrides in steel, *Materials Science and Engineering*, 11 (1973), 1-27, [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(73\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(73)90055-4).
- [68] ASTM International, ASTM A743/A743M: Standard specification for castings, iron-chromium, iron-chromium-nickel, corrosion resistant, for general application, 1995.
- [69] Y. Song, X. Li, L. Rong, Y. Li, Anomalous phase transformation from martensite to austenite in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel, *Journal of Materials Science Technology*, 26(9) (2010), 823-826, [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60131-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60131-4).
- [70] J.D. Crawford, CA-6NM – an update, in: Paper Presented at the 29<sup>th</sup> Annual Steel Founders Society of America, 1974, pp. 1–13.
- [71] J.D. Crawford, K. Rohrig, S. Bechet, in: Behal, A.S. Melilli (Eds.), *High-strength cast stainless steels with enhanced corrosion resistance*, *Stainless Steel Castings*, 1982, pp. 355–368.
- [72] P. Brezina, Martensitic CrNi steels with low carbon content, *Steels Castings Research and Trade Association*, Sheffield, 1980, pp. 218–235.
- [73] P.D. Bilmes, M. Solari, C.L. Llorente, Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-Ni-Mo martensitic steel weld metals, *Materials Characterization*, 46(4) (2001), 285-296, [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(00\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(00)00099-1).
- [74] T.G. Gooch, Heat treatment of welding 13%Cr-4%Ni martensitic stainless steel for sour service, *Supplement to the Welding Journal*, 1995, pp. 213-222.
- [75] D. Carrouge, H.K.D.H. Bhadeshia, P. Woollin, Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable 13 %Cr martensitic stainless steels, *Proceedings of the Stainless Steel World conference*, 2002, pp. 61-67.
- [76] P. Woollin, D. Carrouge, Heat-affected zone microstructures in supermartensitic stainless steels, *Proceedings of the Supermartensitic Stainless Steels conference*, 2002, pp. 199-204.
- [77] Y.Y. Song, D.H. Ping, F.X. Yin, X.Y. Li, Y.Y. Li, Microstructural evolution and low temperature impact toughness of a Fe-13%-4%Ni-Mo martensitic stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, 527(3) (2010), 614-618, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.08.022>.

- [78] Y.Y. Song, X.Y. Li, L.J. Rong, D.H. Ping, F.X. Yin, Y.Y. Li, Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe–13%Cr–4%Ni–Mo martensitic stainless steel, *Materials Letters*, 64 (2010), 1411–1414, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.03.021>.
- [79] Y.Y. Song, X.Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li, T. Nagai. Reversed austenite in 0Cr13Ni4Mo martensitic stainless steels, *Materials Chemistry and Physics*, 143 (2014), 728–734, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.006>.
- [80] S. Zhang, P. Wang, D. Li, Y. Li. Investigation of the evolution of retained austenite in Fe–13%Cr–4%Ni martensitic stainless steel during intercritical tempering, *Materials and Design*, 84 (2015), 385–394, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.143>.
- [81] ASM International, Handbook, Heat Treating, V. 4, 1991.
- [82] ASM International, Handbook, Metallography and Microstructures, V. 9, 1992.
- [83] M. Cohen, E.S. Machlin, V.G. Paranjpe, Thermodynamics in physical metallurgy, American Society for Metals, 1950, pp. 242–270.
- [84] T. Angel, Formation of martensite in austenitic stainless steels: Effects of deformation, temperature, and composition, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 177 (1954) 165–174.
- [85] B.L. Averbach, S.G. Lorris, M. Cohen, Stress-induced transformation of austenite retained in hardened steel, *Trans. ASM*, 44 (1952), pp. 746–757.
- [86] D. Kaoumi, J. Liu, Deformation induced martensitic transformation in 304 austenitic stainless steel: in-situ transmission electron microscopy characterization, *Materials Science and Engineering A*, 715 (2018), 73–82, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.036>.
- [87] P.J. Brofman, G.S. Ansell, On the effect of carbon on the stacking fault energy of austenitic stainless steels, *Metallurgical Transactions A*, 9(A) (1978) 879–880, <https://doi.org/10.1007/BF02649799>.
- [88] O. Grassel, L. Kruger, G. Frommeyer, L. Meyer, High strength Fe-Mn (Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties - application, *International Journal of Plasticity*, 16 (2000), 1391–1409, [https://doi.org/10.1016/S0749-6419\(00\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0749-6419(00)00015-2).
- [89] D. Pierce, J. Jimenez, J. Bentley, D. Raabe, J. Wittig, The influence of stacking fault energy on the microstructural and strain hardening evolution of Fe-Mn-Al-Si steels during tensile deformation, *Acta Materialia*, 100 (2015), 178–190, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.030>.
- [90] J. Lu, L. Hultman, E. Holmstrom, K.H. Antonsson, M. Grehk, W. Li, L. Vitos, A. Golpayegani, Stacking fault energies in austenitic stainless steels, *Acta Materialia*, 111 (2016), 39–46, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.042>.

- [91] S. Allain, J.P. Chateau, O. Bouaziz, A physical model of the twinning-induced plasticity effect in a high manganese austenitic steel, *Materials Science and Engineering A*, 387-389 (2004), 143-147, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.060>.
- [92] I. Gutierrez-Urrutia, D. Raabe, Multistage strain hardening through dislocation substructure and twinning in a high strength and ductile weight-reduced Fe-Mn-Al-C steel, *Acta Materialia*, 60 (2012), 5791-5802, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.018>.
- [93] S. Curtze, V.T. Kuokkala, Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate, *Acta Materialia*, 58 (2010) 5129-5141, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.049>.
- [94] D.T. Pierce, J.A. Jiménez, J. Bentley, D. Raabe, C. Oskay, J.E. Wittig, The influence of manganese content on the stacking-fault and austenite/ $\epsilon$ -martensite interfacial energies in Fe-Mn-(Al-Si) steels investigated by experiment and theory, *Acta Materialia*, 68 (2014), 238-253, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.001>.
- [95] S. Allain, J.P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, N. Guelton, Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys, *Materials Science Engineering A*, 387-389 (2004), 158-162, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.059>.
- [96] A. Dumay, J.-P. Chateau, S. Allain, S. Migot, O. Bouaziz, Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe-Mn-C steel, *Materials Science Engineering A*, 483-484 (2008), 184-187, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.170>.
- [97] A. Saeed-Akbari, J. Imlau, U. Prahl, W. Bleck, Derivation and variation in composition-dependent stacking fault energy maps based on subregular solution model in high-manganese steels, *Metallurgical and Materials Transactions*, 40A (2009), 3076-3090, <https://doi.org/10.1007/s11661-009-0050-8>.
- [98] J.E. Wittig, M. Pozuelo, J.A. Jiménez, G. Frommeyer, Temperature dependant deformation mechanisms of a high-nitrogen manganese austenitic stainless steel, *Steel Research International*, 80 (2009), 66-70, <https://doi.org/10.2374/SRI08SP107>.
- [99] R.E. Schramm, R.P. Reed, Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels, *Metallurgical Transactions*, 6A (1975), 1345-1351, <https://doi.org/10.1007/BF02641927>.
- [100] V. Shrinivas, S.K. Varma, L.E. Murr, Deformation-induced martensitic characteristics in 304 and 316 stainless steels during room-temperature rolling, *Metallurgical and materials transactions*, 26(A) (1995), 661-671, [10.1007/BF02663916](https://doi.org/10.1007/BF02663916).
- [101] J. Talonen, H. Hanninen, Formation of shear bands and strain-induced martensitic during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels, *Acta Materialia*, 55 (2007), 6108-6118, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.015>.

- [102] A. Das, S. Sivaprasad, P.C. Chakraborti, S. Tarafder, Morphologies and characteristics of deformation induced martensite during low cycle fatigue behavior of austenitic stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, 528 (2011), 7909-7914, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.011>.
- [103] N. Li, Y.D. Wang, W.J. Liu, Z.N. An, J.P. Liu, R. Su, J. Li, P.K. Liaw, In situ X-ray microdiffraction study of deformation-induced phase transformation in 304 austenitic stainless steel, *Acta Materialia*, 64 (2014), 12-23, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.001>.
- [104] E. Ishimaru, H. Hamasaki, F. Yoshida, Deformation-induced martensitic transformation behavior of type 304 stainless steel sheet in draw-bending process, *Journal of Materials Processing Technology*, 223 (2015), 34-38, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.03.048>.
- [105] P. Mallick, N.K. Tewary, S.K. Ghosh, P.P. Chattopadhyay, Effect of cryogenic deformation on microstructure and mechanical properties of 304 austenitic stainless steel, *Materials Characterization*, 133 (2017), 77-86, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.09.027>.
- [106] J. Liu, D. Kaoumi, Use of in-situ TEM to characterize the deformation-induced martensitic transformation in 304 stainless steel at cryogenic temperature, *Materials Characterization*, 136 (2018), 331-336, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.12.005>.
- [107] R. Singh, D. Sachan, R. Verma, S. Goel, R. Jayaganthan, A. Kumar, Mechanical behavior of 304 austenitic stainless steel processed by cryogenic rolling, *Materials Today: Proceedings*, 5(9) (2018), 16880-16886, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.090>.
- [108] C. Zheng, C. Liu, M. Ren, H. Jiang, L. Li, Microstructure and mechanical behavior of na AISI 304 austenitic stainless steel prepared by cold or cryogenic-rolling and annealing, *Materials Science and Engineering*, 724 (2018), 260-268, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.105>.
- [109] J.M. Alves, L.P. Brandão, A.S. Paula, Mechanically induced martensitic transformation of hot rolled and annealed 304L austenitic stainless steel at room and cryogenic temperatures, *Materials Research*, 22(1) (2019), 1-5, <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0150>.
- [110] I. Sapezanskaia, J.J. Roa, G. Fargas, M. Turon-Viñas, T. Trifonov, R. Kouitat Njiwa, A. Redjaimia, A. Mateo, Deformation mechanisms induced by nanoindentation tests on a metastable austenitic stainless steel: a FIB/SIM investigation, *Materials Characterization*, 131 (2017), 253-260, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.07.019>.
- [111] ASM International, *Handbook, Failure Analysis and Prevention*, V. 11, 2002.
- [112] J.M. Cubillos, J.J. Coronado, S.A. Rodríguez, On the cavitation resistance of deep rolled surfaces of austenitic stainless steels, *Wear* 428-429 (2019), 24-31, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.03.001>.

- [113] L.M. Zhang, Z.X. Li, J.X. Hu, A.L. Ma, S. Zhang, E.F. Daniel, A.J. Umoh, H.X. Hu, Y.G. Zheng, Understanding the roles of deformation-induced martensite of 304 stainless steel in different stages of cavitation erosion, *Tribology International* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106752>.
- [114] E.S. Perdahcoglu, H.J.M. Geijselaers, M. Groen, Influence of plastic strain on deformation-induced martensitic transformations, *Scripta Materialia*, 58 (2008), 947-950, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.023>.
- [115] J. S. Carlton, *Marine Propellers and Propulsion*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K, 2012.
- [116] Z. De-ning, H. Ying, Z. Wei, F. Xu-dong, Influence of tempering process on mechanical properties of 00Cr13Ni4Mo supermartensitic stainless steel, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 17(8) (2010), 50-54, [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60128-8](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60128-8).
- [117] Y. Song, X. Li, L. Rong, Y. Li, The influence of tempering temperature on the reversed austenite formation and tensile properties in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo low carbon martensite stainless steels, *Materials Science and Engineering A*, 528(12) (2011), 4075-4079, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.078>.
- [118] M. Tanaka, C.S. Choi, Effects of C contents and Ms temperatures on the hardness of martensitic Fe-Ni-C alloys, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 12(1) (1972), 16–25, <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.12.16>.
- [119] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Massachusetts, 1956.
- [120] C.J. Scheuer, *Comportamento Tribológico e Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 Cementado por Plasma a Baixa Temperatura*, Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- [121] A.C. Fischer-Cripps, *Introduction to Contact Mechanics*, 2nd ed., Springer, New York, 2007.
- [122] X. Zhang, J. Tang, H. Liu, J. Gong, Effects of pre-strain on sensitization and intergranular corrosion for 304 stainless steel, *Engineering Failure Analysis*, 106 (2019), 104179, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.104179>.
- [123] A.L. Schaeffler, Constitution diagram for stainless steel weld metal, *Metals Progress*, 56(11) (1949), 680-680B.
- [124] A. Krella, Influence of cavitation intensity on X6CrNiTi18-10 stainless steel performance in the incubation period, *Wear*, 258 (2005) 1723–1731, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.11.025>.



- [125] J. Hidalgo, K.O. Findley, M.J. Santofimia, Thermal and mechanical stability of retained austenite surrounded by martensite with different degrees of tempering, *Materials Science and Engineering A*, 690 (2017), 337–347, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.03.017>.
- [126] J.R. Tolchard, A. Somme, J.K. Solberg, K.G. Solheim, On the measurement of austenite in supermartensitic stainless steel by X-ray diffraction, *Materials Characterization*, 99 (2015), 238–242, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.12.005>
- [127] S. Lu, R. Li, K. Kádas, H. Zhang, Y. Tian, S.K. Kwon, K. Kokko, Q.-M. Hu, S. Hertzman, L. Vitos, Stacking fault energy of C-alloyed steels: the effect of magnetism, *Acta Materialia*, 122 (2017), 72–81, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.09.038>.
- [128] S.F. Brunatto, C.J. Scheuer, I. Boromei, C. Martini, L. Ceschini, R.P. Cardoso, Martensite coarsening in low-temperature plasma carburizing, *Surface and Coatings Technology*, 350 (2018), 161–171, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.002>.
- [129] A. Idayan, A. Gnanavelbabu, K. Rajkumar, Influence of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of AISI 440C bearing steel, *Procedia Engineering*, 97 (2014), 1683–1691, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.319>.

## ANEXOS

### ANEXO I – AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM

Na Tabela 2 são demonstrados os dados completos, medidos e calculados, de *PMC*, *AER* e *PME*, a partir das curvas de cavitação, tanto para a condição “como temperada” quanto “como revenida”, respectivamente.

Tabela 2. Perda de massa cumulativa (*PMC*), taxa de erosão média (*AER*) e profundidade média de erosão (*PME*) do aço CA6NM “como temperado” e “como revenido”, respectivamente. [Fonte: Autor, 2021].

Parâmetro	Amostra	Condição de tratamento térmico	Tempo de teste de cavitação (min)									
			30	60	120	180	240	360	480	600	720	900
<i>PMC</i> (mg)		"como temperado"	0	0	0	0,72	1,7	7,3	14,6	22	29,6	41,5
		"como revenido"	0	0	0	0,88	2,3	10,1	19,5	29,4	39,5	54,5
<i>AER</i> (mg/h)	CA6NM	"como temperado"	0	0	0	0,24	0,4	1,2	1,8	2,2	2,5	2,8
		"como revenido"	0	0	0	0,29	0,6	1,7	2,4	2,9	3,3	3,6
<i>PME</i> (µm)		"como temperado"	0	0	0	0,5	1,1	4,9	9,8	14,8	19,9	28
		"como revenido"	0	0	0	0,6	1,5	6,8	13,1	19,8	26,6	36,7

Na Figura 21 (a, b) são apresentados os resultados de análise de seção transversal, de microscopia ótica e perfil de dureza, do aço CA6NM “como revenido” e cavitado por 40 min, período este que foi definido em função do fim do processo de transformação de fase  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ . É possível concluir na análise de microestrutura, Figura 21 (a), como a matriz do aço é martensítica, que a transformação de  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  não é perceptível, ou seja, a provável formação das ripas de martensita logo abaixo da superfície cavitada não foi distinguida em relação as ripas da matriz martensítica. Desta forma, a estrutura martensítica não favoreceu a identificação de um pequeno volume transformado de  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$  (~10%).

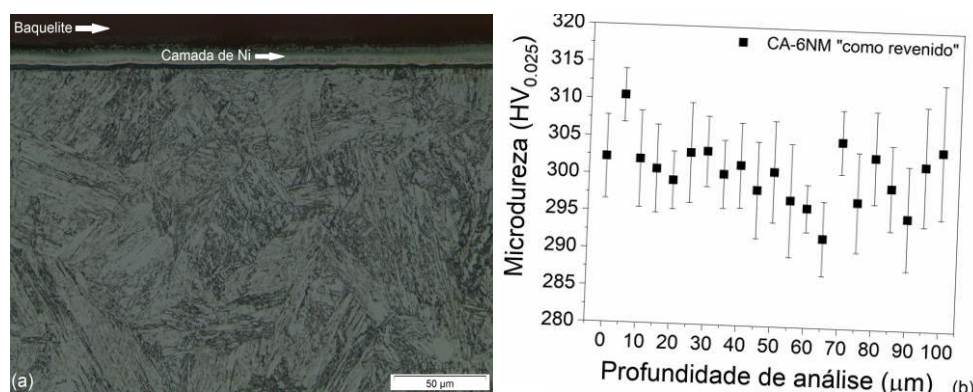


Figura 21. Análises de seção transversal do aço CA6NM “como revenido”: (a) microscopia ótica (reagente Vilella); e (b) perfil de dureza. [Fonte: Autor, 2021].

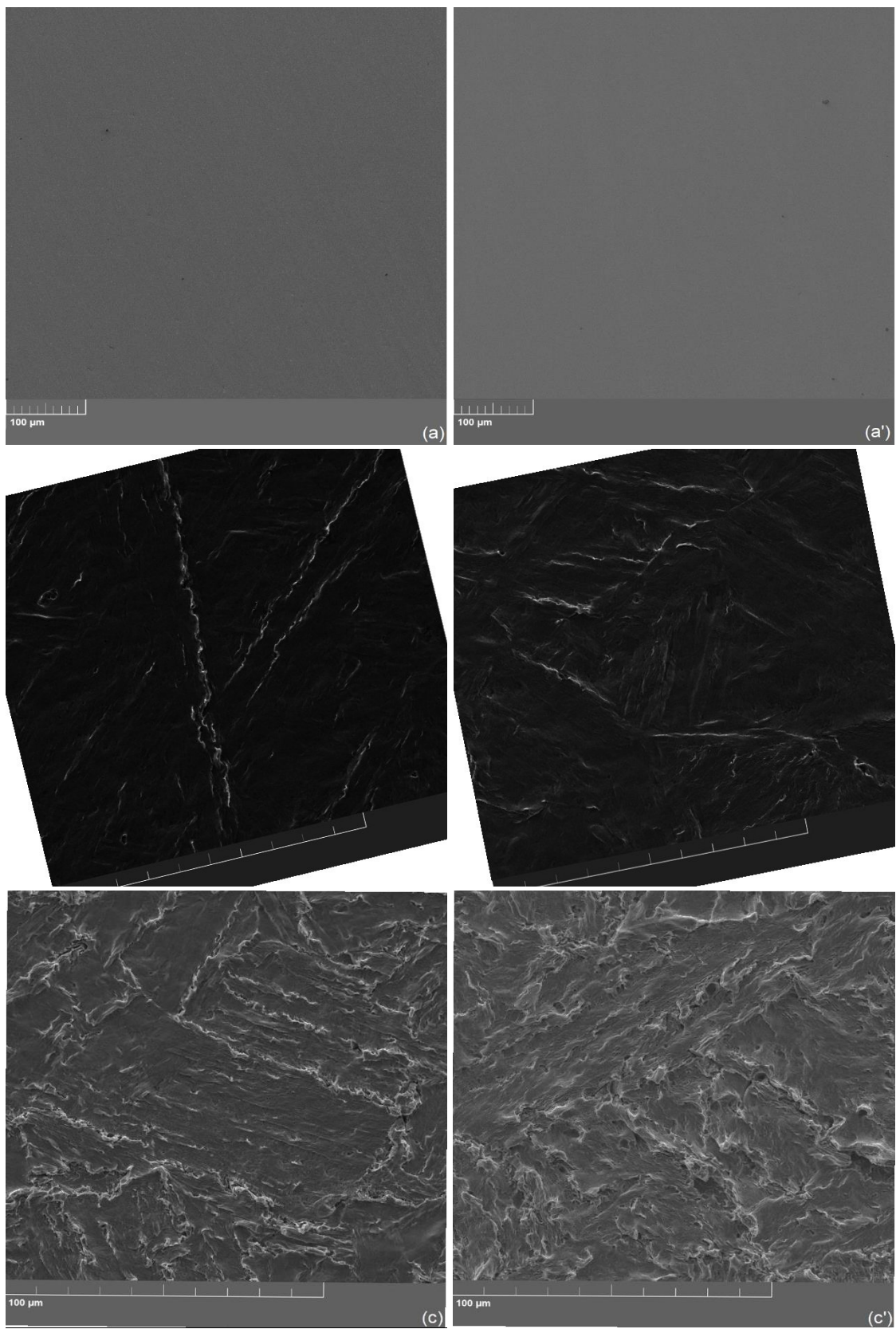
Ao analisar o perfil de dureza, Figura 21 (b), mesmo com carga de 25 g, não foi possível verificar nenhum aumento de dureza relacionado ao processo de transformação  $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$ , de modo que os valores obtidos de perfil estão dentro da média obtida para a dureza de topo ( $300 \pm 20 HV_{0,3}$ ). O pequeno volume transformado de martensita (~10%), bem como a própria dureza da matriz martensítica, foram considerados fatores determinantes para a análise de perfil de dureza ter ficado dentro da média do valor obtido para a dureza de topo. Aqui é importante mencionar, caso o perfil de dureza Vickers tivesse sido realizado numa escala menor, por exemplo, nanométrica, um eventual aumento de dureza poderia ter sido melhor caracterizado e analisado.

Na Tabela 3 são apresentados os valores resumidos de *PI*, *PIN*, *MER* e *REC* teórico e experimental para o aço CA6NM “como temperado” e “como revenido”, respectivamente.

Tabela 3. Período de incubação (*PI*), período incubação nominal (*PIN*), taxa de erosão máxima (*MER*) e resistência à erosão por cavitação (*REC*) teórico e experimental para o aço CA6NM “como temperado” e “como revenido”, respectivamente. [Fonte: Autor, 2021].

Amostra	Condição	<i>PI</i> (h)	<i>PIN</i> (h)	<i>MER</i> (mg/h)	<i>REC</i> teórico (h/μm)	<i>REC</i> experimental (h/μm)
CA-6NM	"como temperado"	2	3	3,5	0,43	0,43
CA-6NM	"como revenido"			4,5	0,23	0,33

Por fim, para finalizar no Anexo I, na Figura 22, são mostradas as micrografias de *MEV* do aço CA6NM “como temperado” (Figura 22 (a-e)) e “como revenido” (Figura 22 (a'-e')), respectivamente, enfatizando tempos maiores de cavitação (acima de 40 min), e assim considerando os períodos de incubação, aceleração e taxa de erosão máxima.





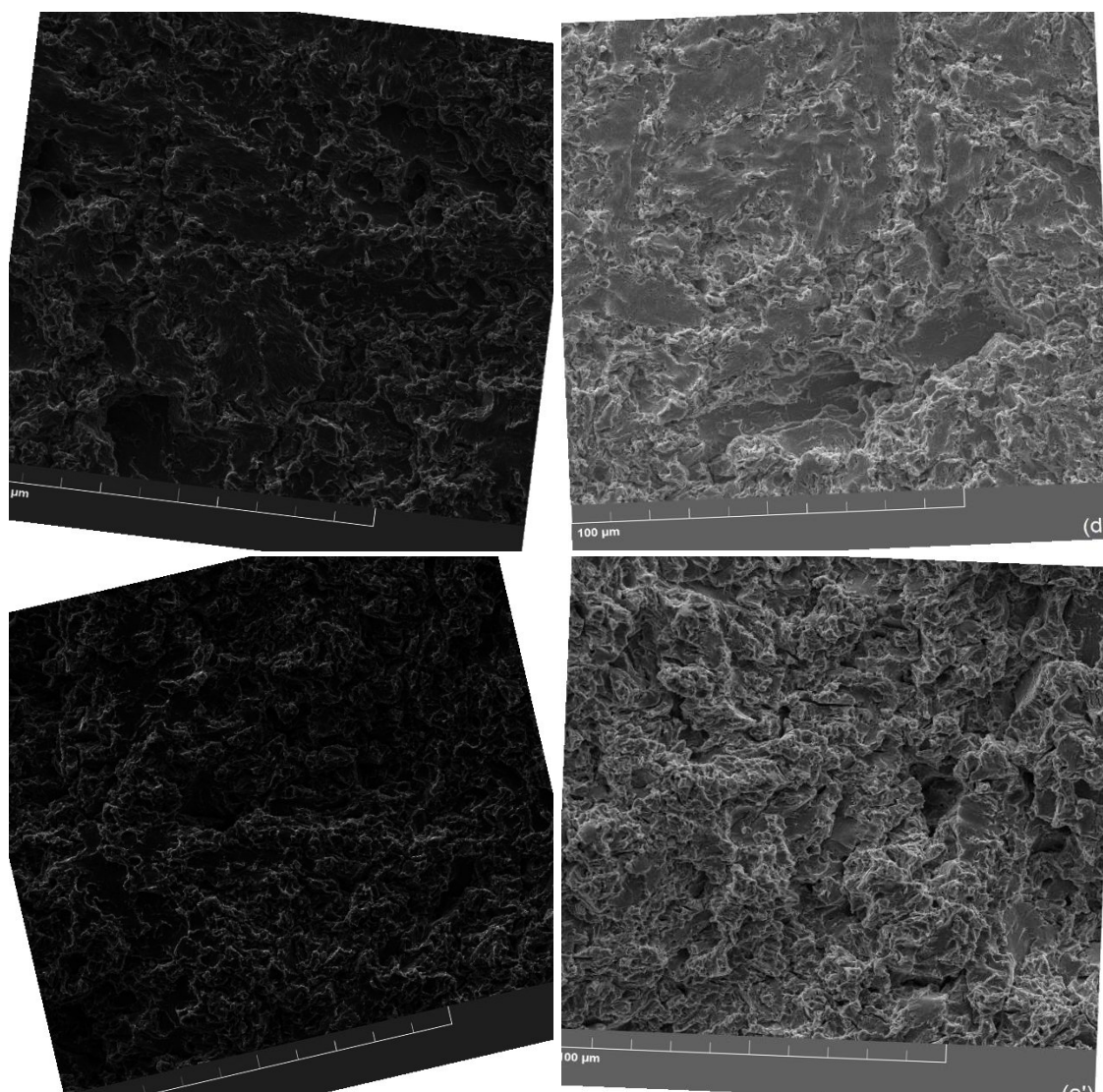


Figura 22. Análises de *MEV* das superfícies das amostras do aço CA6NM “como temperado” e “como revenido”: (a, a’) não testada por cavitação; e cavitada para os tempos de (b, b’) 60; (c, c’) 120; (d, d’) 180; e (e, e’) 900 min, respectivamente. [Fonte: Autor, 2021].

Conforme já observado anteriormente (ver Figura 18 (a)), na Figura 22 (a, a’) é mostrado o aspecto suave/liso (sem ondulações) das superfícies estudadas obtidas por polimento antes do teste de cavitação, bem como alguma porosidade inicial, que é uma característica típica de substratos de liga fundida como o aço CA6NM. Com o decorrer do tempo de teste, entre 60-120 min (Figura 22 (b, b’) e (c, c’)), dentro do período de incubação, fica claro que o material vai perdendo sua capacidade de absorver os esforços de cavitação através da deformação da  $\alpha'$ , de modo que o nível de ondulações e pequenos *pits* aumentam consideravelmente nas áreas analisadas. Quando o material alcança o período de aceleração e de taxa de erosão máxima, acima de 120 min, Figura 22 (d, d’) e

(e, e'), a capacidade de deformação da  $\alpha'$  é cessada e, desta forma, a única forma do material absorver os esforços de cavitação é abrindo superfícies, ou seja, tanto para a condição “como temperada” e “como revenida” a quantidade e tamanho dos *pits* aumenta consideravelmente nas superfícies analisadas.

## ANEXO II – AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 304

Na Tabela 4 são demonstrados os dados completos, medidos e calculados, de *PMC*, *AER* e *PME*, a partir das curvas de cavitação, para o aço 304 “como solubilizado”.

Tabela 4. Perda de massa cumulativa (*PMC*), taxa de erosão média (*AER*) e profundidade média de erosão (*PME*) do aço 304 “como solubilizado”. [Fonte: Autor, 2021].

Parâmetro	Amostra	Condição de tratamento térmico	Tempo de teste de cavitação (min)									
			30	60	120	180	240	360	480	600	720	900
<i>PMC</i> (mg)			0	0	0	0	1,2	3,8	7	10,3	13,6	18,6
<i>AER</i> (mg/h)	304	"como solubilizado"	0	0	0	0	0,3	0,4	0,9	1	1,1	1,2
<i>PME</i> (μm)			0	0	0	0	0,8	2,6	4,7	6,9	9,2	12,5

Na Figura 23 (a, b) são apresentados os resultados de análise de seção transversal, de microscopia ótica e perfil de dureza, do aço 304 “como solubilizado” e cavitado por 30 min, período este de fração de transformação efetiva  $\gamma \rightarrow \alpha'$  para a superfície testada de ~14%. No entanto, vale ressaltar que o tempo de 30 min foi definido de forma aleatória, ou seja, apenas como um “teste” para verificar se as análises de seção transversal, microscopia ótica e perfil de dureza, poderiam trazer resultados conclusivos a respeito da profundidade de transformação de fase, bem como da deformação da matriz austenítica.

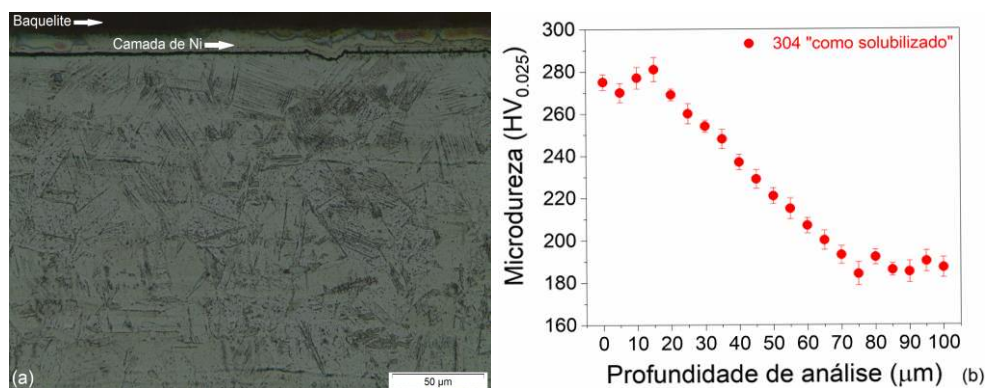


Figura 23. Análise de seção transversal do aço 304 “como solubilizado”: (a) microscopia ótica (reagente Marble); e (b) perfil de dureza. [Fonte: Autor, 2021].

Na Figura 23 (a), é possível observar logo abaixo da superfície cavitada a presença de ripas, com morfologias extremamente finas (tipo agulhas, conforme relatado por [128]), e que são forte indicativo da formação de martensita sob esforços de cavitação ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ), corroborando com os resultados apresentados de *DRX* referentes a área cavitada por diferentes tempos de teste do material (Figura 19 (d)). Ainda com relação a Figura 23 (a), a presença das ripas de  $\alpha'$  fica concentrada principalmente numa profundidade até  $\sim 20 \mu\text{m}$  a partir da superfície cavitada, confirmando o efeito de absorção de energia dos esforços de cavitação através do processo de transformação de fase ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ). E de acordo com o perfil de dureza, Figura 23 (b), a dureza máxima, entre  $\sim 260$ - $290 \text{ HV}$ , se encontra numa profundidade entre  $0$ - $25 \mu\text{m}$ , coincidindo com a concentração da presença das ripas de  $\alpha'$  até profundidades próximas a  $25 \mu\text{m}$  (Figura 23 (a)), confirmando o aumento de dureza vinculado ao processo de transformação de fase ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ). Interessante que este valor de dureza máxima, entre  $\sim 260$ - $290 \text{ HV}$ , encontra-se dentro do valor obtido de dureza de topo (ver Figura 19 (d)) de  $\sim 270 \text{ HV}$ . E com o aumento da profundidade de análise, acima de  $30 \mu\text{m}$ , o valor de dureza começa a diminuir até atingir a profundidade de  $\sim 70 \mu\text{m}$ , e assim a dureza obtida alcança o valor da condição do material antes do início do teste,  $190 \pm 6 \text{ HV}$ , ou seja, livre dos esforços de cavitação. Neste contexto, em profundidades entre  $30$ - $65 \mu\text{m}$ , a presença de ripas/agulhas diminui até praticamente sua identificação por *MO* ter sido finalizada (ver Figura 23 (a)), e assim neste intervalo ( $30$ - $65 \mu\text{m}$ ) o valor de dureza, entre  $\sim 254$ - $200 \text{ HV}$  (acima do valor obtido para a superfície não cavitada,  $\sim 190 \text{ HV}$ ), é definido principalmente pela deformação da matriz austenítica ( $\gamma$ ), e assim, acima de  $70 \mu\text{m}$ , o material se encontra “livre” dos esforços de cavitação.

Na Tabela 5 são apresentados os valores resumidos de *PI*, *PIN*, *MER* e *REC* teórico e experimental para o aço 304 “como solubilizado”.



Tabela 5. Período de incubação (*PI*), período incubação nominal (*PIN*), taxa de erosão máxima (*MER*) e resistência à erosão por cavitação (*REC*) teórico e experimental para o aço 304 “como solubilizado”. [Fonte: Autor, 2021].

Amostra	Condição	<i>PI</i> (h)	<i>PIN</i> (h)	<i>MER</i> (mg/h)	<i>REC</i> teórico (h/ $\mu$ m)	<i>REC</i> experimental (h/ $\mu$ m)
304	"como solubilizado"	3	3,5	1,6	0,4	0,95

Por fim, para finalizar no Anexo II, na Figura 24 (a-d), são mostradas as micrografias de *MEV* do aço 304 “como solubilizado”. Na Figura 24 (a, b), 2 e 5 min de cavitação, respectivamente, é possível observar pequenas ondulações na superfície, início do processo de transformação de fase, de modo que a energia dos esforços de cavitação é absorvida pela formação da martensita.

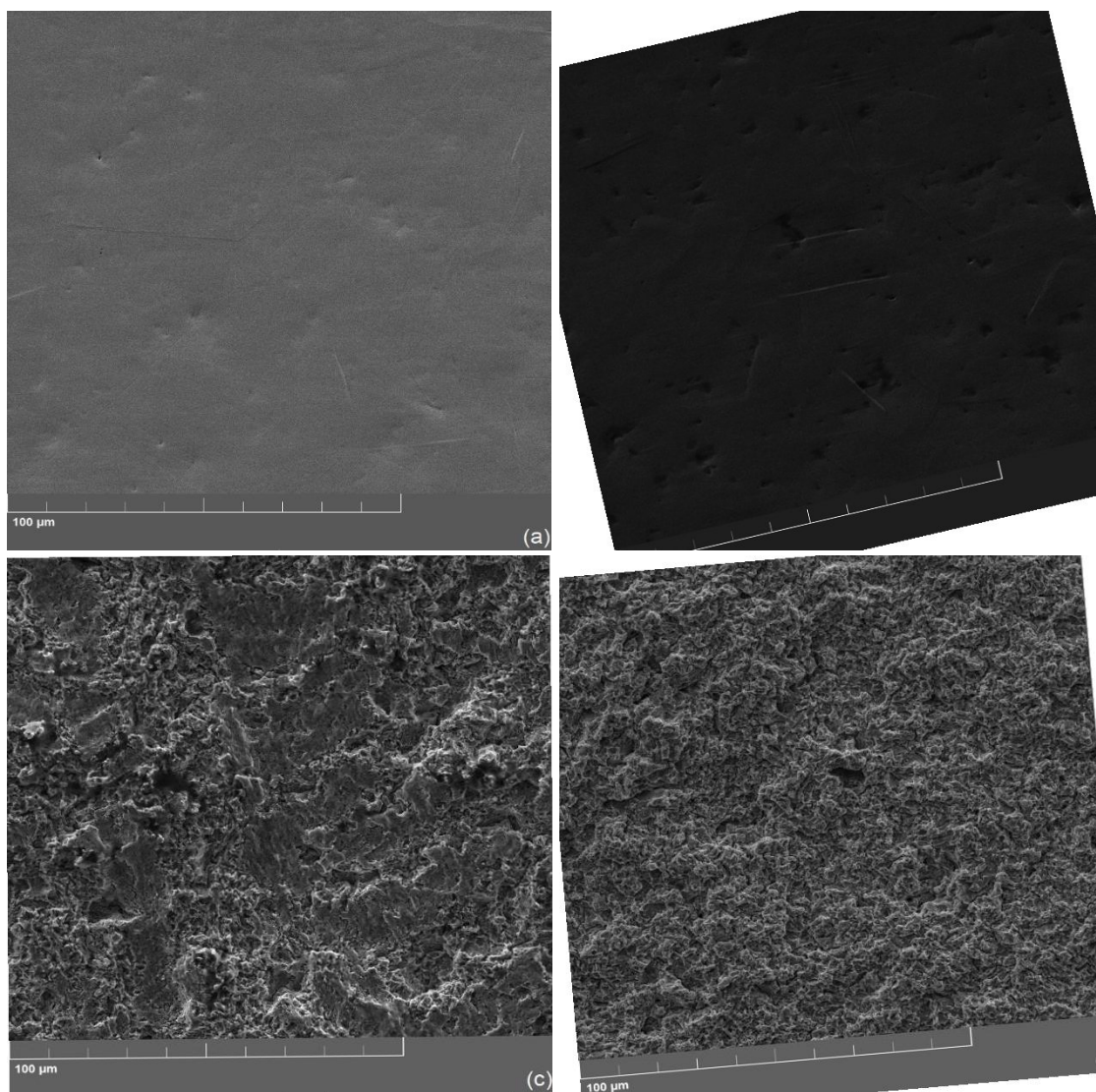


Figura 24. Análises de *MEV* das superfícies testadas para tempos de: (a) 2; (b) 5; (c) 300; e (d) 900 min. [Fonte: Autor, 2021].



Na figura 24 (c, d), transição entre períodos de incubação e aceleração até a taxa de erosão máxima, respectivamente, é possível verificar que a capacidade de absorção dos esforços de cavitação, através do processo de transformação de fase, na superfície analisada foi finalizada, e assim a densidade de *pits* aumenta consideravelmente, e de maneira distribuída, por toda a área cavitada.

### ANEXO III – AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO 420

A análise de composição química do aço 420 foi obtida através da técnica de espectrometria de emissão ótica, conforme mencionado anteriormente para o aço CA6NM. O conteúdo determinado em wt. % (em peso) foi: 0,305% C; 0,33% Mn; 0,33% Si; 12,21% Cr; 0,38% Ni; 0,025% Mo; 0,077% Cu; 0,006 Al; 0,043% V; 0,08% Nb; 0,019% P; 0,005% S e Fe em balanço. Amostras de 2 polegadas de diâmetro (2 pol.  $\varnothing \approx 50,8$  mm), provenientes de uma barra laminada a quente na condição recozida, com espessura de 12 mm foram obtidas a partir da barra original (1000 mm de comprimento) empregando-se uma serra-fita (marca Franho, modelo FM-18). Posteriormente, essas amostras foram usinadas em operação de torneamento por faceamento, e assim garantindo o paralelismo entre as faces e obtendo uma espessura padrão de 10 mm.

As amostras foram austenitizadas a 1050 °C [81], com patamar de 0,5 h e, posterior, resfriamento ao ar. Apenas a condição “como temperada” foi aqui analisada, pelo fato que a condição temperada e revenida (220 °C [81] por 1 h, e resfriamento ao ar) foi realizada no estudo elaborado por [45]. A dureza da amostra temperada foi de  $700 \pm 19$  HV<sub>0,3</sub>.

Na Figura 25 (a, b, c) são apresentados o *DRX* do aço 420 após tratamento térmico de têmpera, curvas de cavitação e comparação por *DRX* de duas superfícies estudadas (0 e 180 min de cavitação), respectivamente.

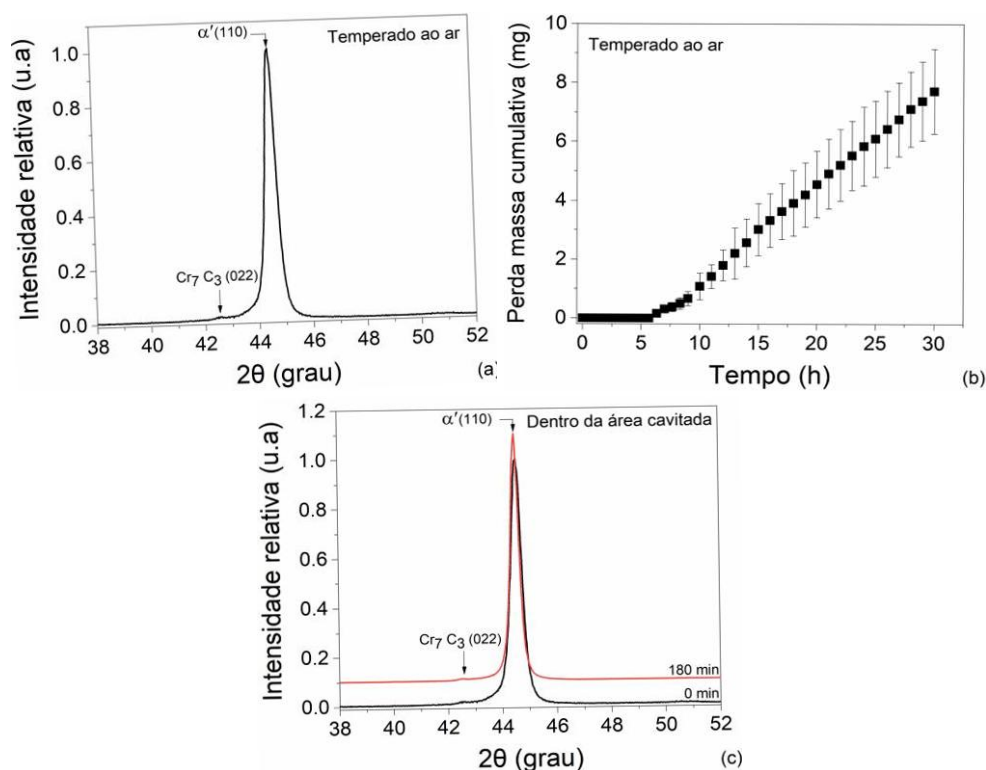


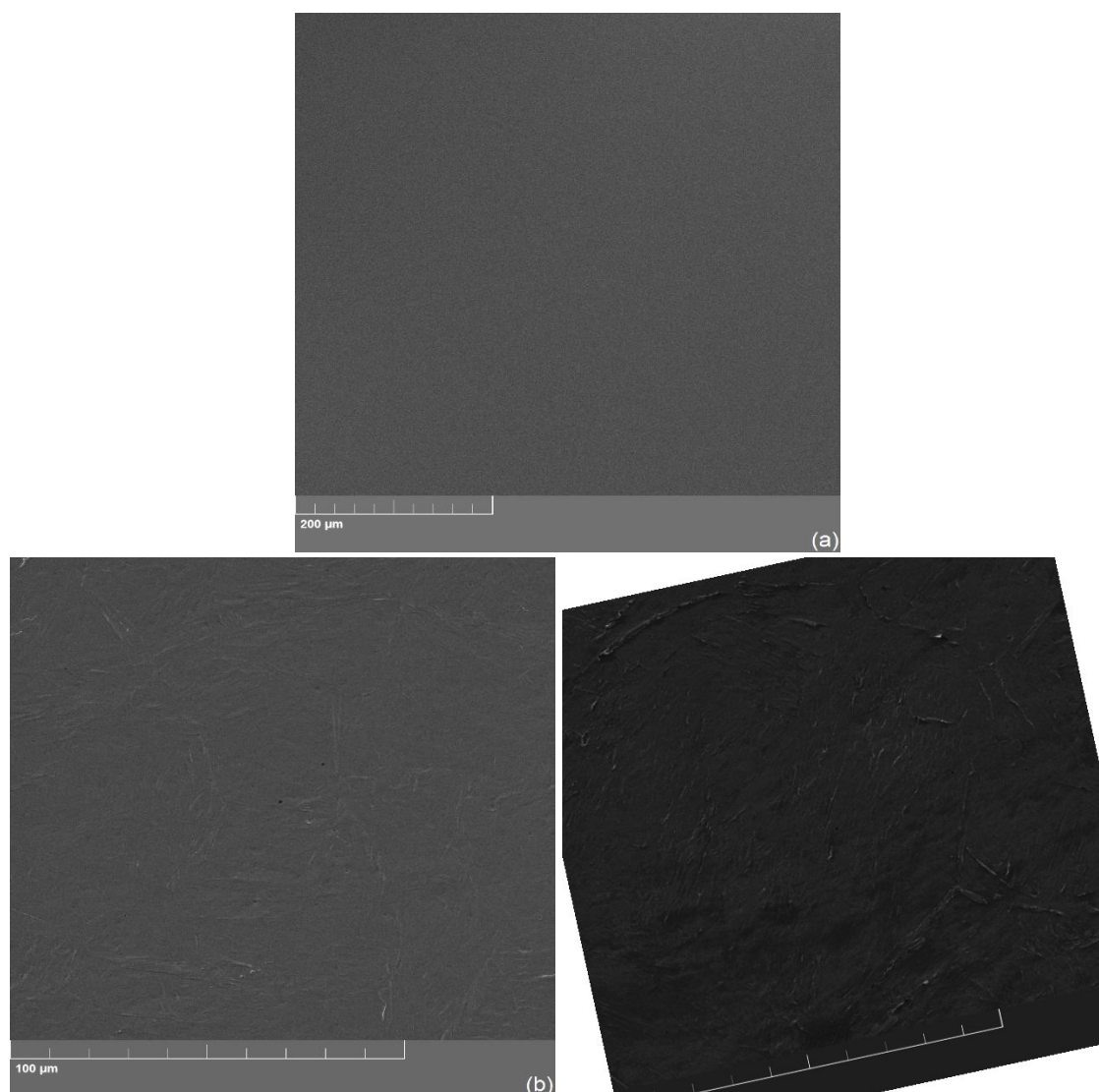
Figura 25. (a) Padrão de *DRX* da superfície polida do aço 420; (b) Perda de massa cumulativa em função do tempo de teste de cavitação para amostras do aço 420 “como temperado”; e (c) Padrões de *DRX* obtidos dentro da área cavitada, antes da cavitação e após 180 min de teste. [Fonte: Autor, 2021].

Na Figura 25 (a) é apresentado o padrão de *DRX* da amostra “como temperada”. Os resultados obtidos confirmam a existência de duas fases na microestrutura, martensita ( $\alpha'$ ) e o carboneto de cromo ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), de acordo com os arquivos *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 34-396 e 01-089-5902, respectivamente. Neste contexto, a fase austenita retida ( $\gamma_{\text{RET}}$ ) não foi verificada na superfície do aço 420. No que diz respeito as curvas de cavitação, Figura 25 (b), resultados obtidos indicam que o *PI* é de 5,67 h, o *PIN* de 6,3 h e o *MER* de 0,3 mg h<sup>-1</sup>. E conforme esperado para o aço 420, Figura 25 (c), nenhum processo de transformação de fase ( $\gamma_{\text{RET}} \rightarrow \alpha'$ ) ocorreu na superfície cavitada, de modo que a *REC* está diretamente relacionada a dureza da matriz martensítica, conforme mencionado pelas refs. [5, 17]. Na Tabela 6 são demonstrados os dados completos, medidos e calculados, de *PMC*, *AER* e *PME*, a partir das curvas de cavitação, para o aço 420 “como temperado”.

Tabela 6. Perda de massa cumulativa (*PMC*), taxa de erosão média (*AER*) e profundidade média de erosão (*PME*) do aço 420 “como temperado”. [Fonte: Autor, 2021].

Parâmetro	Amostra	Condição de tratamento térmico	Tempo de teste de cavitação (min)												
			30	60	120	180	240	360	460	620	740	900	1220	1540	1800
<i>PMC</i> (mg)			0	0	0	0	0	0	0,4	1,2	1,9	3	4,7	6,2	7,7
<i>AER</i> (mg/h)	420	"como temperado"	0	0	0	0	0	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,23	0,24	0,26
<i>PME</i> (μm)			0	0	0	0	0	0	0,27	0,8	1,28	2	3,2	4,2	5,2

Por fim, para finalizar no Anexo III, na Figura 26 (a-g), são mostradas as micrografias de *MEV* do aço 420 “como temperado”, enfatizando os períodos de incubação, aceleração e taxa de erosão máxima.



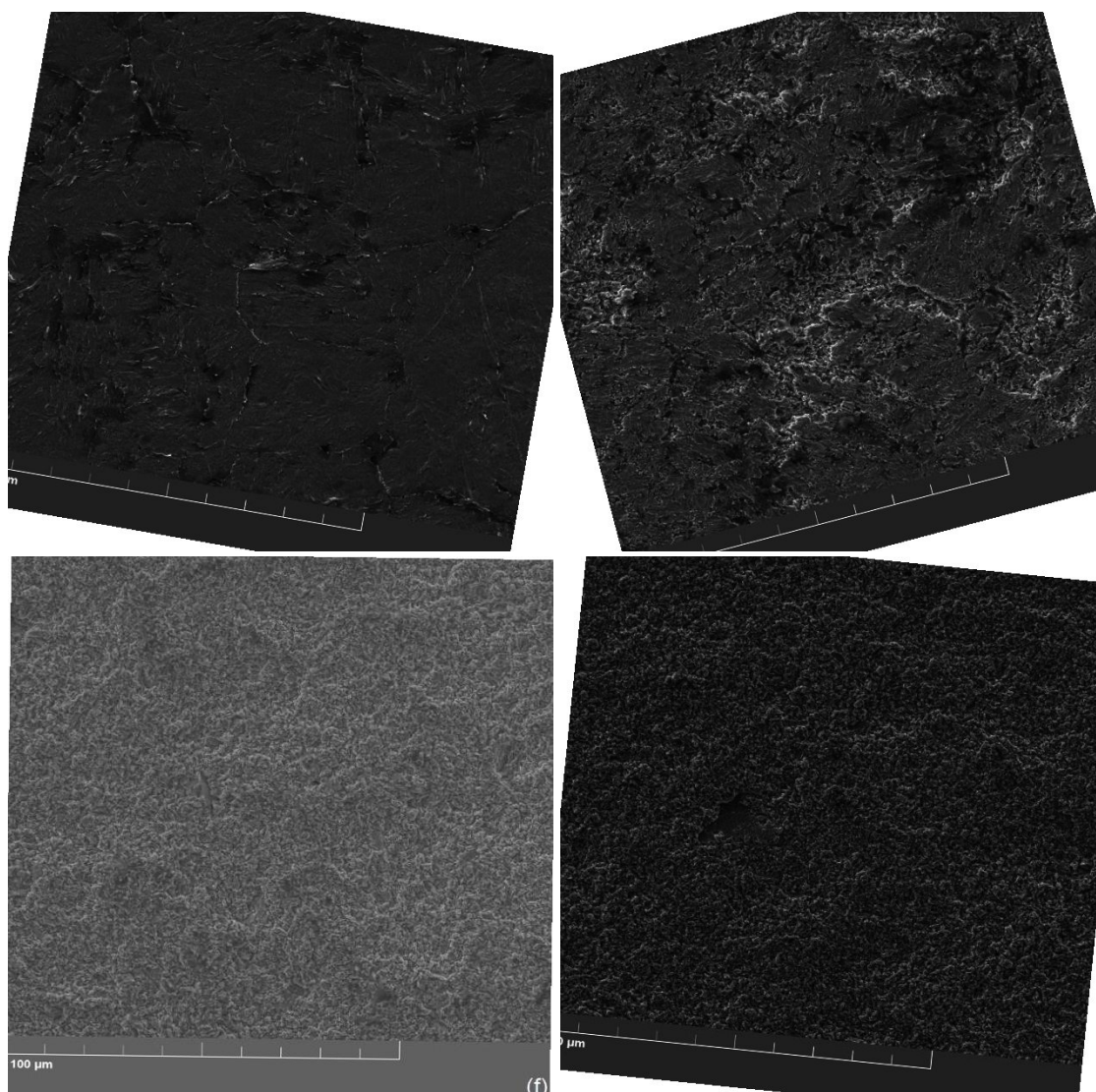


Figura 26. Análises de *MEV* das superfícies para: (a) superfície não cavitada; e superfícies testadas para tempos de (b) 60; (c) 120; (d) 180; (e) 420; (f) 900; e (g) 1800 min. [Fonte: Autor, 2021].

Na Figura 26 (a), o aspecto da superfície polida (sem esforços de cavitação) é caracterizado por um aspecto liso/suave (sem ondulações). Com o decorrer do processo de cavitação, ainda dentro do período de incubação, Figura 26 (b, c, d), ocorre um pequeno aumento de ondulações na superfície, e que caracteriza a deformação da matriz martensítica, no entanto, como a dureza do aço é elevada a capacidade de deformação é menor, e assim ondulações são menos pronunciadas na área cavitada. Ao observar a Figura 26 (d), 180 min de cavitação, é nítido que nas regiões de contornos de grãos o nível de ondulações é maior que no interior de grãos, indicando a maior susceptibilidade dos contornos de grãos em iniciar o processo de erosão do material. Aqui cabe ressaltar, Figura 26 (d), que a presença de carbonetos de cromo (ou até mesmo a presença

carbonetos de ferro não identificados no *DRX* após tratamento térmico, ver Figura 25 (a)) provavelmente se concentra nos contornos de grãos, possibilitando desta maneira que o início do processo de erosão ocorra nos contornos, a partir do arrancamento das partículas de carbonetos. Essa hipótese é corroborada ao analisar a Figura 26 (e), 420 min de cavitação, de modo que apesar do material já ter passado o período de incubação (~5,7 h) e até mesmo o de aceleração, existem pequenas regiões dentro dos grãos ainda capazes de absorver a energia dos esforços de cavitação, ou seja, pela deformação da matriz martensítica, porém, os contornos de grãos apresentam *pits* e até mesmo crateras, indicando de maneira geral que a capacidade de deformação foi finalizada na superfície cavitada, e assim a perda de massa aumenta ao longo do tempo de teste. Quando o material atinge 900 e 1800 min, Figura 26 (f, g), onde o período de taxa de erosão máxima já foi alcançado, a superfície está totalmente deteriorada, tanto os contornos de grãos quanto o interior dos grãos, e assim a única forma da superfície absorver a energia dos esforços de cavitação é por arrancamento/remoção de material levando, portanto, à obtenção de crateras distribuídas por toda a superfície analisada.

#### ANEXO IV – AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO 440C

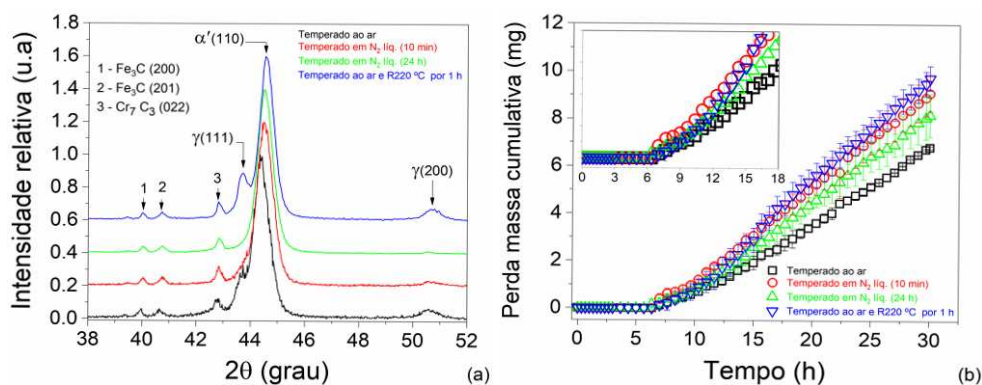
Amostras cilíndricas de 2 polegadas de diâmetro ( $\varnothing \approx 50,8$  mm) foram seccionadas através do corte transversal no sentido longitudinal da barra com o auxílio de serra-fita (marca Franho e modelo FM-18), de modo que a espessura obtida das “bolachas” foi de 10 mm. A composição química do material, obtida por espectrometria de emissão ótica, foi em wt. % (em peso): 1,045% C; 0,79% Mn; 0,901% Si; 16,98% Cr; 0,28% Ni; 0,03% Mo; 0,014% P; 0,007% S e Fe em balanço. Três lotes de amostras foram austenitizadas a 1050 °C [81], com patamar de 1 h e, seguidas, de diferentes meios de resfriamento. O objetivo da utilização de meios de têmpera distintos foi focado na análise do teor de austenita retida ( $\gamma_{RET}$ ) formado em cada lote de estudo. O lote 1 foi resfriado ao ar, e os outros dois lotes (2 e 3) resfriados em nitrogênio líquido (têmpera sub-zero) por 0,167 h e 24 h, respectivamente. Importante que para ter sido realizado a austenitização da liga foram adotados três rampas de aquecimento até a temperatura de 1050 °C (Tabela 7) e, em seguida, realizado a têmpera de cada lote. Esse processo de aquecimento “escalonado” foi adotado visando obter uma homogeneização de temperatura mais rápida entre forno (Figura 10) e amostras, de modo que na temperatura de austenitização a dissolução de carbonetos fosse mais efetiva no aço 440C. Após processo de têmpera, parte das amostras

provenientes do lote 1 (resfriadas ao ar) foram submetidas ao revenimento, a 220 °C [81] por 1 h. Após efetuado os tratamentos térmicos, as amostras foram preparadas com lixas de SiC com granulometria entre 120-1200, seguido por polimento utilizando suspensão abrasiva de 1  $\mu\text{m}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina). A dureza das amostras temperadas foi, para os lotes 1, 2 e 3,  $810 \pm 24$ ;  $821 \pm 19$ ; e  $822 \pm 16 \text{ HV}_{0,3}$ , respectivamente. E para as amostras revenidas, 220 °C, o valor de dureza diminuiu e foi de  $734 \pm 17 \text{ HV}_{0,3}$ , resultado este relacionado ao alívio das tensões internas da martensita.

Tabela 7. Rampas de aquecimento adotadas para a elaboração do processo de têmpera do aço 440C. [Fonte: Autor, 2021].

Rampas de aquecimento e processo de têmpera do aço 440C			
Temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ )	Taxa de aquecimento (1) - $10^\circ\text{C}$ Temperatura (1) - $450^\circ\text{C}$ Tempo (1) - 20 min	Taxa de aquecimento (2) - $10^\circ\text{C}$ Temperatura (2) - $750^\circ\text{C}$ Tempo (2) - 20 min	Taxa de aquecimento (3) - $10^\circ\text{C}$ Temperatura (3) - $1050^\circ\text{C}$ Tempo (3) - 60 min

Na Figura 27 (a, b, c, d) são apresentados os resultados de *DRX* de todos os tratamentos térmicos do aço 440C, bem como as curvas de cavitação das amostras temperadas (lotes 1, 2 e 3) e revenida (220 °C por 1 h), a transformação de fase ( $\gamma_{\text{RET}} \rightarrow \alpha'$ ) do aço 440C temperado ao ar (lote 1) e, por fim, a evolução da fração de  $\gamma_{\text{RET}}$  dentro da área cavitada para a amostra temperada ao ar (lote 1), respectivamente.





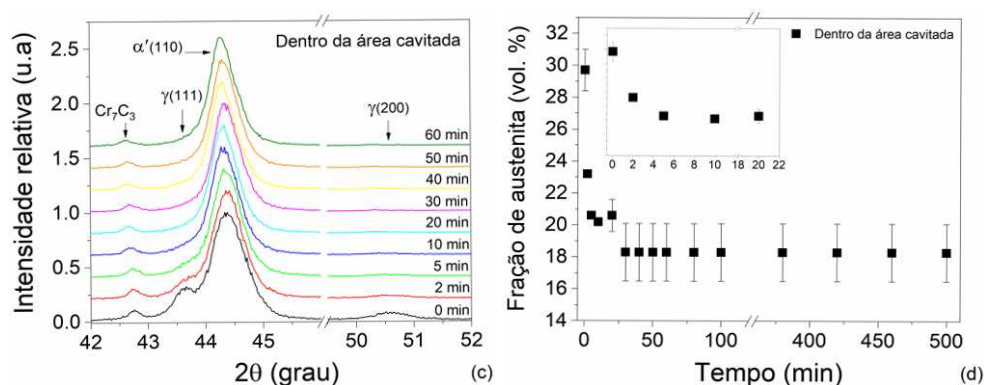


Figura 27. (a) Padrões de *DRX* das superfícies polidas do aço 440C para os diferentes tratamentos térmicos adotados; (b) Perda de massa cumulativa em função do tempo de teste de cavitação para as amostras do aço 440 C apresentadas em (a); (c) Padrões de *DRX* referentes ao processo de transformação de fase ( $\gamma_{RET} \rightarrow \alpha'$ ) do aço 440C temperado ao ar (lote 1) entre 0-60 min de teste; e (d) Evolução da fração de  $\gamma_{RET}$  dentro da área cavitada para a amostra temperada ao ar (lote 1) entre 0-500 min de teste. [Fonte: Autor, 2021].

De acordo com a Figura 27 (a), os padrões de *DRX* apresentam as mesmas fases nas superfícies analisadas, independente da condição de tratamento térmico. A presença da austenita retida ( $\gamma_{RET}$ ) e da martensita ( $\alpha'$ ) são confirmados pelas cartas *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 33-397 e 34-396, respectivamente. Também foram identificados picos referentes as fases cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e carboneto de cromo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , de acordo com as cartas *JCPDS* 01-075-0910, 34-0001 e 01-089-5902, respectivamente. Para a condição de tratamento “como temperado ao ar”, a fração volumétrica de  $\gamma_{RET}$ , obtido a partir da Equação 6, foi de ~30%, valor este que está de acordo com a ref. [81]. Quando aplicado a têmpera sub-zero, 0,167 h e 24 h, os valores de  $\gamma_{RET}$  diminuiram, ~16 e ~10%, respectivamente, confirmando o que foi relatado por [81] e [129], de modo que o tratamento criogênico possibilitou que uma porção “adicional” de austenita retida fosse transformada ( $\gamma_{RET} \rightarrow \alpha'$ ). E para a condição “como revenida”, onde ocorreu o alívio de tensões internas da martensita, a fração de  $\gamma_{RET}$  obtida foi de ~24%, de modo que o revenimento da matriz martensítica possibilitou a acomodação de uma “nova” fração de martensita formada durante resfriamento do aço.

As curvas de cavitação, Figura 27 (b), demonstram que os resultados de *REC* do aço 440C, *PI*, *PIN* e *MER*, são muito semelhantes independente do tratamento térmico adotado. No entanto, é possível dizer que para a condição “como temperado ao ar” os resultados obtidos são levemente superiores às demais condições estudadas (ver Tabela 8). A hipótese deste resultado é a contribuição do processo de transformação de fase ( $\gamma_{RET} \rightarrow \alpha'$ ) que ocorre sob esforços de cavitação (Figura 27 (c)), de modo que o *PI* pode

ser dividido no período de transformação ( $\gamma_{RET} \rightarrow \alpha'$ ), entre 0-20 min (0,33 h) (*PI* I), e período de deformação da matriz martensítica, entre 0,33-7 h (*PI* II), semelhante ao observado para o aço CA6NM, no que diz respeito a divisão do período de incubação em *PI* I e II. Neste contexto, ao observar a Figura 27 (c, d), fica claro que a transformação é fortemente dependente do tempo, e assim com apenas 5 min de cavitação praticamente toda a capacidade de transformação é atingida (~20%), lembrando que o valor residual após 20 min de teste foi alcançado, e sendo de ~18%. Este resultado indica que a própria matriz martensítica como temperada, de elevada dureza, dificultou uma maior fração transformada de austenita retida.

Na tabela 8 são apresentados os valores resumidos de *PI*, *PIN* e *MER* para as diferentes condições de tratamento térmico que o aço 440C foi submetido.

Tabela 8. Período de incubação (*PI*), período incubação nominal (*PIN*) e taxa de erosão máxima (*MER*) para as diferentes condições de tratamento térmico do aço 440C. [Fonte: Autor, 2021].

Amostra	Condição	<i>PI</i> (h)	<i>PIN</i> (h)	<i>MER</i> (mg/h)
440C	Temperado ao ar	7	7,9	0,3
440C	Temperado em N <sub>2</sub> líq. (10 min)	6,3	7	0,4
440C	Temperado em N <sub>2</sub> líq. (24 h)	5,67	7,4	0,36
440C	Temperado ao ar e R220 °C por 1 h	7	7,4	0,43

Com base na Tabela 8, é possível analisar que as condições do aço 440C que apresentam maior *REC*, vinculado ao *PI*, são aquelas que apresentam maior fração de  $\gamma_{RET}$ , “como temperado ao ar” e “como revenida”, ~30 e ~24%, respectivamente. Neste contexto, o processo de transformação de fase ( $\gamma_{RET} \rightarrow \alpha'$ ) pode ter contribuído para o aumento adicional de *REC*, conforme resultados iniciais do aço 440C “como temperado ao ar” (Figura 27 (c, d)), e que precisam ser aprofundadas para todas as condições aqui estudadas, principalmente para aquelas que apresentam maior fração de  $\gamma_{RET}$ , sugestão que já foi relatada no capítulo 6.

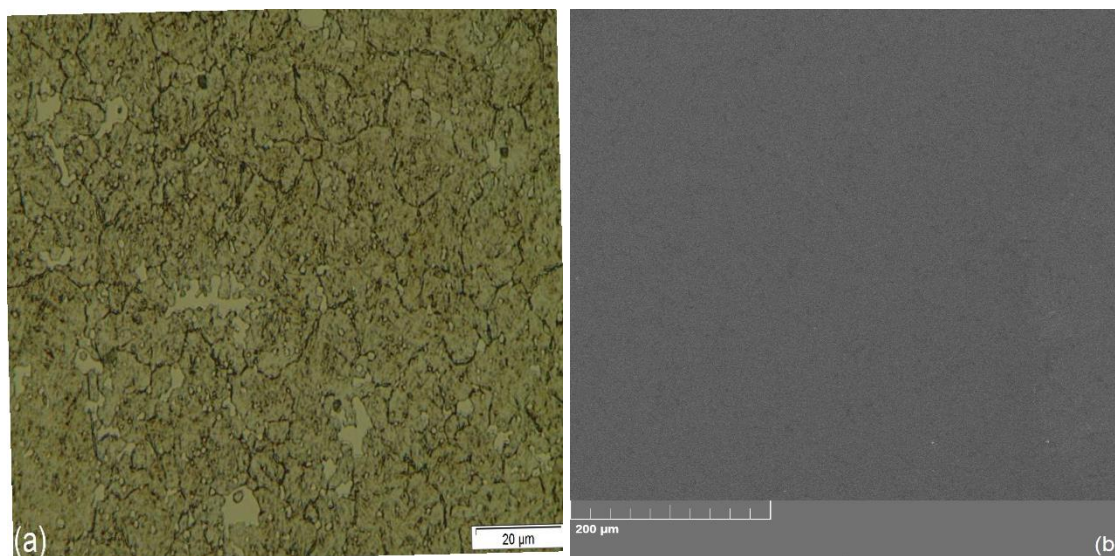
Na Tabela 9 são demonstrados os dados completos, medidos e calculados, de *PMC*, *AER* e *PME*, a partir das curvas de cavitação, para todas as condições de tratamento térmico do aço 440C.



Tabela 9. Perda de massa cumulativa (*PMC*), taxa de erosão média (*AER*) e profundidade média de erosão (*PME*) dos diferentes tratamentos térmicos realizados no aço 440C. [Fonte: Autor, 2021].

Parâmetro	Amostra	Condição de tratamento térmico	Tempo de teste de cavitação (min)													
			30	60	120	180	240	360	460	620	740	900	1220	1540	1800	
PMC (mg)	440C	Temperado ao ar	0	0	0	0	0	0	0,2	0,7	1,2	1,9	3,6	5,3	6,8	
	440C	Temperado em N <sub>2</sub> líq. (10 min)	0	0	0	0	0	0	0,6	1,2	2	3,1	5,3	7,4	9,1	
	440C	Temperado em N <sub>2</sub> líq. (24 h)	0	0	0	0	0	0	0,4	0,9	1,5	2,6	4,6	6,6	8,2	
	440C	Temperado ao ar e R220 °C por 1 h	0	0	0	0	0	0	0,2	0,9	1,7	2,9	5,6	7,9	9,8	
AER (mg/h)	440C	Temperado ao ar	0	0	0	0	0	0	0,03	0,07	0,1	0,13	0,17	0,21	0,23	
	440C	Temperado em N <sub>2</sub> líq. (10 min)	0	0	0	0	0	0	0,08	0,1	0,16	0,2	0,26	0,29	0,3	
	440C	Temperado em N <sub>2</sub> líq. (24 h)	0	0	0	0	0	0	0,05	0,09	0,12	0,17	0,22	0,26	0,27	
	440C	Temperado ao ar e R220 °C por 1 h	0	0	0	0	0	0	0,02	0,09	0,14	0,19	0,27	0,31	0,33	
PME (µm)	440C	Temperado ao ar	0	0	0	0	0	0	0,16	0,5	0,8	1,3	2,4	3,6	4,6	
	440C	Temperado em N <sub>2</sub> líq. (10 min)	0	0	0	0	0	0	0,4	0,8	1,35	2,1	3,6	5	6,1	
	440C	Temperado em N <sub>2</sub> líq. (24 h)	0	0	0	0	0	0	0,27	0,6	1	1,8	3,1	4,4	5,5	
	440C	Temperado ao ar e R220 °C por 1 h	0	0	0	0	0	0	0,13	0,6	1,14	1,95	3,8	5,3	6,6	

Por fim, para finalizar no Anexo IV, na Figura 28 (a-h), são mostradas as micrografias de *MO* (da condição antes de cavar) e *MEV*, antes de iniciar a cavitação e ao longo de todo o tempo de teste, do aço 440 “como temperado ao ar”, enfatizando os períodos de incubação, aceleração e taxa de erosão máxima.



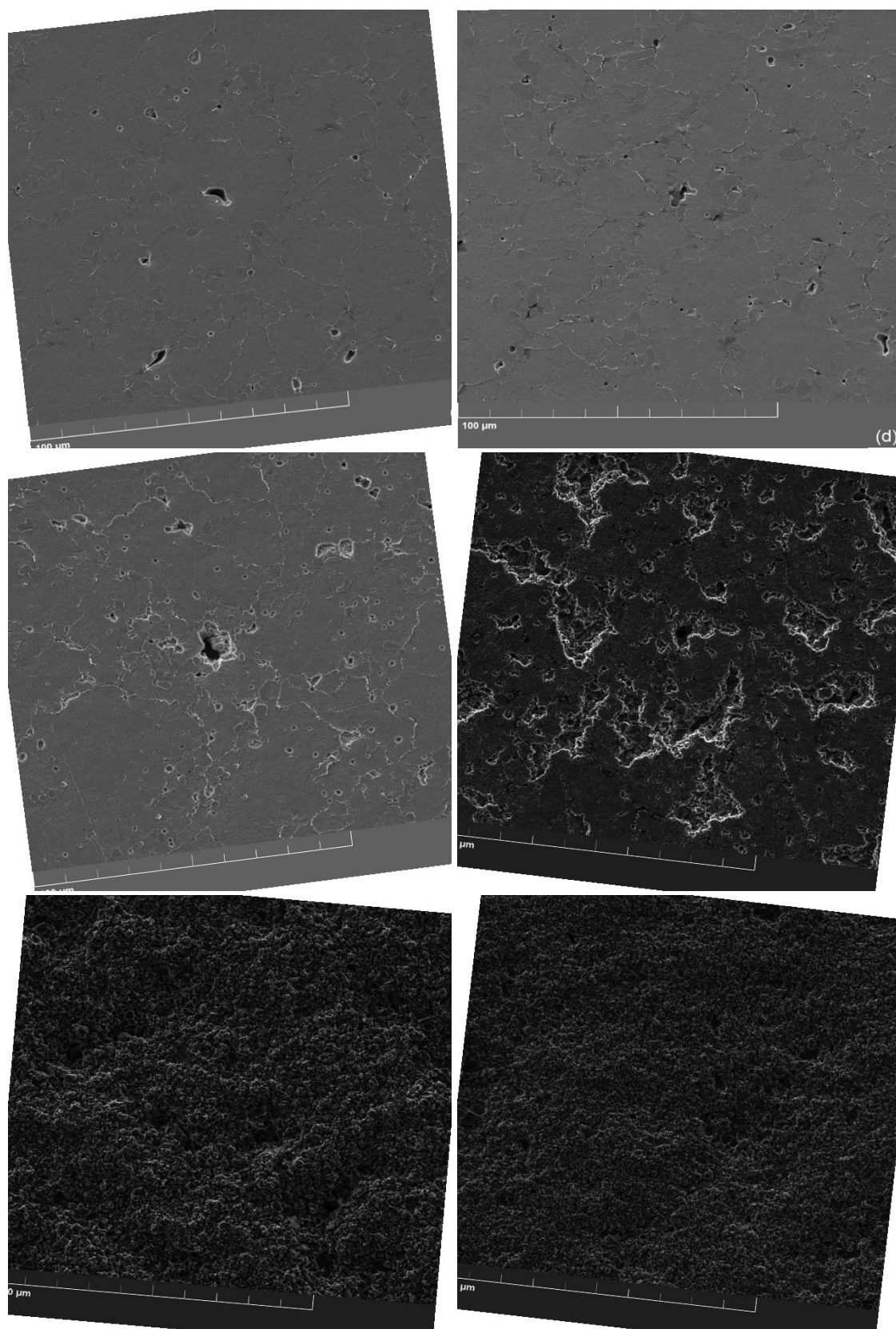


Figura 28. (a) Análise de *MO* para o aço 440C “como temperado ao ar”, antes do processo de cavitação (reagente Marble); e análise de *MEV* das superfícies (b) não cavitada; e testadas para tempos de (c) 60; (d) 120; (e) 180; (f) 420; (g) 900; e (h) 1800 min. [Fonte: Autor, 2021].

Na Figura 28 (a), é possível verificar que a microestrutura do aço 440C “como temperado ao ar”, é caracterizado pela matriz martensítica e significativa quantidade de carbonetos de Fe e Cr (ver Figura 27 (a)), e que estão precipitados nos contornos de grãos e interior dos grãos. A formação destes carbonetos, é principalmente relacionado a elevada quantidade de carbono na composição da liga, e sua relação de afinidade (energia livre de formação) com os demais elementos que constituem o material. E, a presença da fase  $\gamma_{RET}$  na microestrutura, é apenas confirmada por análises de *DRX* (ver Figura 27 (a)). Na Figura 28 (b), antes do início do teste, a superfície polida apresentou aspecto extremamente suave/liso, livre de ondulações. E com o aumento do tempo de teste, Figura 28 (c, d, e), de 60, 120 e 180 min, respectivamente, ainda dentro do *PI* do material, é possível perceber que a matriz martensítica apresentou baixa capacidade de deformação, devido elevada dureza da microestrutura. Importante notar, o efeito negativo dos carbonetos sob esforços de cavitação, de modo que são arrancados da microestrutura, formando *pits* principalmente junto aos contornos de grãos, e que atuam como locais de início de deterioração da matriz martensítica. Na Figura 28 (f), início do período de aceleração, torna-se evidente que a densidade de *pits* formados ainda no *PI* (sem perda de massa) tende a crescer, vindo a coalescer, o que resulta na geração de crateras, causando assim, com o passar do tempo de teste, a deterioração de toda a superfície testada, conforme pode ser observado na Figura 28 (g, h), no qual o período de taxa de erosão máxima foi alcançado.